Elektrochemische Oxydation von Jodarylen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Lotter

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Kreis & Co.

1924.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

BASEL, den 23. Mai 1924.

Prof. FR. ZSCHOKKE, Dekan.

Elektrochemische Oxydation von Jodarylen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Lotter

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Kreis & Co.
1924.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Fr. Fichter und seine Mitarbeiter fanden:

1. Die primären Oxydationsprodukte bei der elektrochemischen Oxydation, auch von Benzolhomologen, sind Kern-hydroxylierte Derivate[1]).

2. Die elektrochemische Oxydation wird durch Substituenten beeinflusst in dem Sinne, dass der Angriff des Sauerstoffs zuerst nur an der aliphatischen Seitenkette erfolgt[2]). Die von *H. D. Law* und *F. M. Perkin*[3]) am Toluol beobachtete, und durch *Fr. Fichter* und *E. Uhl*[4]) aufgeklärte Erscheinung, dass die elektrochemische Oxydation bei der Aldehydstufe stehen bleibt, tritt dann nicht ein — es wird Carboxyl gebildet —; der Einfluss des Substituenten begünstigt also die Oxydation der aliphatischen Seitenkette; es tritt erst nach Erreichung der Carboxyl-oxydationsstufe Hydroxylierung des Benzolkerns ein.

3. Der oxydative Angriff verläuft bei geeigneter Wahl des Substituenten in einer weitern Richtung, indem nämlich die Oxydation am Kohlenstoff-freien Substituenten selbst erfolgt[5]).

Ich hatte den Einfluss von im Benzolkern substituiertem Jod auf den Verlauf der elektrochemischen Oxydation zu untersuchen und oxydierte zu diesem Zwecke:

Jodbenzol zur Untersuchung der Kernoxydation,

Ortho-jodtoluol und Para-jodtoluol zur Untersuchung der Seitenkettenoxydation.

Die Natur des Substituenten eröffnet hier neben den ersten auch die dritte Oxydationsmöglichkeit, d. i. die Oxydation am Substituenten selbst.

Die Jodoso- und Jodoverbindungen werden fast ausschliesslich auf indirektem Wege gewonnen; direkte Oxydationen sind bis jetzt wenige bekannt. Erwähnt sei die klassische Oxydation der Ortho-jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure durch *Victor Meyer*, welche zur Entdeckung der organischen Jodsauerstoffverbindungen führte. In neuerer Zeit erhielten *Bamberger* und *Hill*[6]) durch Oxydation von Jod-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit *Caro*scher Säure direkt die entsprechenden Jodoverbindungen. Dieses Oxydationsmittel zeigt aber eine gewisse Aehnlichkeit mit dem anodischen Sauerstoff.

---

[1]) *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. **47**. 2003, (1914). [2]) *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, Helv. **4**. 928, (1921). [3]) Trans. Farad. Soc. **1**. 31, (1904). [4]) Helv. **3**. 22. (1920). [5]) *Fr. Fichter* und *Ph. Sjöstedt*, B. **43**. 3422, (1910), *W. Wenk*, B. **45**. 1373, (1912), *F. Braun*, B. **47**. 1526, (1914). [6]) B. **33**. 533, (1900).

Fr. Fœrster[1]) weist auf die Analogie des elektrochemischen Oxydationsverlaufs von Schwefel-ion und Jod-ion hin; sie tritt auch auffallend in Erscheinung beim Vergleich organischer Verbindungen der beiden Elemente. In Parallele mit der *Bamberger-Hill*schen Oxydation von Jodarylen mit *Caro*scher Säure sind die Oxydationen von *O. Hinsberg* und *R. Pummerer*[2]) zu erwähnen, welche aromatische Sulfide mit Wasserstoffperoxyd zu den entsprechenden Sulfoxyden und Sulfonen oxydierten. *Fr. Fichter* und seine Mitarbeiter *Ph. Sjöstedt, W. Wenk* und *F. Braun*[3]) oxydierten elektrochemisch Phenylsulfid in konzentriert essig-salzsaurer Lösung; sie erhielten als Oxydationsprodukte das entsprechende Sulfoxyd und Sulfon. *K. Fries* und *W. Vogt*[4]) fanden inzwischen, entgegen der Behauptung von *E. Fromm* und *G. Raiziss*[5]) (auf welche sich *Fr. Fichter* und *Ph. Sjöstedt* stützen), dass Phenylsulfid mit Chlor und Brom wohlcharakterisierte Dihalogenide (entsprechend den Jodidchloriden) bilden. Die Wirkung des anodischen Sauerstoffs ist deshalb — cf. cit. — nicht eindeutig festgestellt; sie beruht wahrscheinlich auf der Entladung von Chlor-ion.

Die Bildung von Jodoso- und Jodoverbindungen lässt sich durch geeignete anodische Oxydation von Jod-substituierten Benzolkohlenwasserstoffen erwarten. Der Nachweis, dass der anodische Sauerstoff zur direkten Oxydation von aromatisch gebundenem Jod zu den entsprechenden Jodoso- und Jodo-derivaten befähigt ist, wäre — nach den parallelen Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation von aromatischen Sulfiden — von doppeltem Interesse.

---

[1]) Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, **1.** 779, (1915). [2]) B. **43.** 1407, (1910). [3]) loco cit. [4]) A. **381.** 337, (1911). [5]) A. **374.** 90, (1910).

Elektrochemische Oxydation von Jodbenzol.

Jodbenzol wurde nach *Sandmeyer*[1]) und *Gattermann*[2]) mit 80% Ausbeute gewonnen.

Die anodische Oxydation von Jodbenzol, emulgiert in wässeriger Schwefelsäure und an Bleidioxyd-anode.

Elektrolyt: 10.2 gr. Jodbenzol (= $^1/_{20}$ Mol) emulgiert in 50—250 ccm 2-n. Schwefelsäure.

D_A : 0.0004—0.02 Amp./cm^2 I : 0.2—5.0 Ampères

Strommenge: $^1/_2$—40 Farad pro Mol.

Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet und vor jedem Versuch auf der Anode elektrolytisch eine gleichmässige Schicht von Bleidioxyd erzeugt.

Schon die ersten Versuche ergaben

Abspaltung von Jod und Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern, so dass die Bildung von Phenol oder seinen Oxydationsprodukten im weitern Verlauf eintritt.

Zur Aufarbeitung der Versuche erwies sich als bestgeeignete Methode:

I. Extraktion des Elektrolysengemisch's mit Aether.

II. Ausfällung der Schwefelsäure durch Kochen mit Bariumkarbonat.

I. Der Aetherextrakt enthält, neben unverändertem Jodbenzol und freiem Jod, Spuren eines unangenehm riechenden Körpers. In neutraler oder ganz schwach essigsaurer Lösung wird dieser Körper durch Bleiacetat zum Teil gefällt. Im Filtrat dieser ersten Fällung erzeugt Ammoniak einen weitern Niederschlag. Die Analyse des in neutraler Lösung fällbaren Blei-niederschlages ergab höchstens Andeutungen von Brenzcatechin. Die für Brenzcatechin charakteristische Grünfärbung mit Ferrichlorid, welche mit wenig Soda in violett umschlägt, wurde nie erhalten. Der mit Ammoniak gefällte Niederschlag ergab — mit Schwefelwasserstoff zersetzt — wenig harzige Substanz, vermutlich Hydrochinon; ihr Schmelzpunkt lag nach der Sublimation im Vacuum bei nicht ganz 165°.

Schliesst man die Kathode in eine Tonzelle ein, so wird Chinon und Jodsäure statt Hydrochinon und Jod gebildet. Der Aether-auszug machte jetzt aus Kaliumjodid-lösung Jod frei; während der Elektrolyse wurde der

[1]) B. 17. 1633, 2650, (1884). [2]) B. 23. 1218, (1890).

typische Chinon-geruch wahrgenommen. Auch die jetzt auftretende ausgesprochene Gelbfärbung weist auf Chinon. Durch die Anwendung eines Diaphragmas kann die Ausbeute an Phenol-oxydationsprodukten nicht erhöht werden. Die Versuche, Chinon in Kristallen zu isolieren, misslangen. Das Chinon wurde mit Schwefeldioxyd reduziert und die von Schwefeldioxyd befreite Aetherlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleiacetat versetzt und geschüttelt, worauf sich ein deutlicher Niederschlag absetzte.

Abschliessend kann nach der Untersuchung des aetherischen Auszugs gesagt werden, dass sich mit grosser Wahrscheinlichkeit Hydrochinon, respektive Chinon, als Oxydationsprodukt des Jodbenzols bildet. Für das Vorhandensein von Brenzcatechin ergeben sich nur Andeutungen.

II. Die Untersuchung des mit Aether extrahierten und von Schwefelsäure befreiten wässerigen Elektrolyten ergab geringe Mengen von Bariumsuccinat.

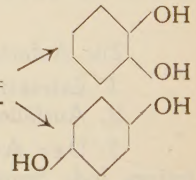
Die mit Diaphragma ausgeführten Elektrolysen ergaben ebenfalls geringe Mengen von löslichen Bariumsalzen. Die Zerlegung mit Salzsäure ergab neben freiem Jod ein braunes Harz mit undeutlich saurer Reaktion, vielleicht Fumarsäure, welche von der vorhandenen Jodsäure angegriffen war.

Folgerungen über den Oxydationsverlauf.

Die Abspaltung von Jod aus Jodbenzol durch elektrochemische Oxydation in wässerig-schwefelsaurer Emulsion kann nur auf zwei Arten gedeutet werden:

A. Der elektrolytische Sauerstoff reisst infolge seiner starken Oxydationskraft Jod primär heraus[1]) und ersetzt es durch Hydroxyl; das dabei entstehende Phenol[2]) wird sofort weiter oxydiert:

$$2\,C_6H_5J + O + H_2O + 2\,F = J_2 + 2\,C_6H_5(OH);\; 2\,C_6H_5(OH) + O_2 + 4\,F =$$



Demnach ist auf 1 Molekül Jodbenzol 1 Farad nötig zum Ersatz von Jod durch Hydroxyl. Durch die weitere Oxydation des Phenols müsste wie üblich Brenzcatechin und Hydrochinon-Chinon entstehen.

B. Sauerstoff greift in Para-stellung zum Jod ein und wirft Jod erst durch weitere Oxydation zu Gunsten der Chinonbildung heraus:

$$2\,C_6H_5J + O_2 + 4\,F = 2\,(OH)\,C_6H_4J$$
$$2\,(OH)\,C_6H_4J + 3\,O + 6\,F = 2\,O : C_6H_4 : O + J_2 + H_2O$$

$$\text{Sa.:}\; 2\,C_6H_5J + 5\,O + 10\,F = 2\,O : C_6H_4 : O + J_2 + H_2O$$

---

[1]) *Fr. Fichter* und *F. Rohner*, „Ueber die Oxydation von Jod mit Ozon", B. **42**. 4093, (1909). [2]) *E. Drechsel*, J. pr. [2]. **29**. 229, (1884); **34**. 135, (1886); **38**. 65, (1888). *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, loco cit.; *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, Bl. [4]. **19**. 281, (1916); *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*, Helv. **2**. 583, (1919).

Dann würde pro Mol Jodbenzol 5 Farad verbraucht und 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt. Nicht Phenol, sondern Chinon wäre das Oxydationsprodukt, und dadurch würde die Abwesenheit von Brenzkatechin erklärt[1]).

(Wenn A. richtig ist, so müssen auf 203.99 gr Jodbenzol 1609 Ampère-minuten angewandt werden, um 126.92 gr Jod frei zu machen; wenn B. richtig ist, so sind auf dieselben 203.99 gr Jodbenzol $5 \times 1609 = 8045$ Ampère-minuten nötig).

Quantitative elektrolytische Oxydationsversuche mit Para-jodphenol.

Para-jodphenol wurde dargestellt:

1. Durch direkte Substitution von Phenol mit Jod in Kaliumjodidlösung[2]).

2. Ueber Para-jodacetanilid, erhalten aus Acetanilid mit Chlor-jod. Durch Verseifen mit Salzsäure und Umsetzen mit Schwefelsäure gelangt man zum Para-jodanilinsulfat; dieses wird diazotiert und verkocht[3]).

3. Ueber Para-amidophenol, erhalten aus Nitrobenzol durch kathodische Reduktion in schwefelsaurer Lösung[4]), nach *Sandmeyer*'s Reaktion[5]).

Zur Entscheidung wurden eine Anzahl kurzer quantitativer Versuche mit Jodbenzol und mit Para-jodphenol (welches als Zwischenprodukt auf dem Wege, als unmittelbare Vorstufe des Chinons, bessere Jodausbeuten geben sollte) ausgeführt.

Für die Berechnung der Kohlendioxyd-ausbeuten, resp. der Kohlendioxyd-stromausbeuten gilt für

Tabelle No. 1.

bei Phenol-bildung:

$$C_6H_5(OH) + 14\,O + 28\,F = 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

für die Oxydation von 0.4612 gr Phenol, entsprechend 1 gr Jodbenzol, zu 1.2943 gr Kohlendioxyd sind 220.9 Ampère-minuten, für 1 gr Kohlendioxyd 170.6 Ampère-minuten nötig.

Bei Jodphenol-bildung:

$$O : C_6H_4 : O + 12\,O + 24\,F = 6\,CO_2 + 2\,H_2O$$

es sind pro 1 gr Jodbenzol 189.3 Ampère-minuten nötig; für 1 gr Kohlendioxyd werden 146.3 Ampère-minuten verbraucht.

D_A: 0.0073 Amp./cm^2 I: 0.5 Ampères

Coulomb-meter Cu (gr)	Amp.-min.	F/Mol	Jod-benzol	Jod		CO_2		Stromausbeute (%) Phenol		Jodphenol	
				(gr)	(%)	(gr)	(%)	Jod	CO_2	Jod	CO_2
0.2063	10.4	0.5	2.4353	0.0078	0.51	0.0029	0.09	0.94	4.76	4.72	4.08
0.2475	12.5	0.65	2.4477	0.0162	1.06	0.0046	0.15	1.64	6.27	8.19	5.38
0.5549	28.1	1.2	2.8821	0.0453	2.53	0.0160	0.43	2.04	9.72	10.22	8.33
0.9265	46.9	4.1	1.440	0.2032	22.66	0.0261	1.40	5.49	9.5	27.46	8.14
3.232	163.5	6.9	2.998	0.8573	45.92	0.0763	1.97	6.64	7.96	33.21	6.83
1.342	67.8	6.5	1.324	0.4221	51.21	0.0357	2.08	7.88	8.99	39.38	7.70
3.171	160.5	17.8	1.144	0.4890	68.68	0.0610	4.13	3.86	6.49	19.31	5.56
3.9915	196.2	21.2	1.177	0.5622	76.76	0.1255	8.24	3.53	10.92	17.63	9.36
4.310	217.8	31.5	1.038	0.5770	89.29	0.2218	16.52	3.35	17.38	16.76	14.89

[1]) Um die Berechtigung, Para-jodphenol als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Jodbenzols anzunehmen, zu belegen, sei hier *W. Dietrich*'s (Helv. 7. 131, (1924),

Für die einzelnen Versuche ist die gesamte Stromausbeute aus der Tabelle durch Addition der auf Jod und der auf Kohlendioxyd bezogenen Stromausbeuten zu berechnen; sie ist für Jodphenol-bildung höher als für Phenol-bildung.

Die folgende Tabelle soll ein vergleichendes Bild der Oxydationsvorgänge bei der Oxydation des Jodbenzols und bei der Oxydation des Jodphenols geben:

Tabelle No. 2.

DA: 0.0073 Amp./cm² I: 0.5 Ampères

Versuche mit Jodbenzol.				Versuche mit Jodphenol.			
Coulombmeter Cu gr	Amp.-sec.	0.0510-n. $Na_2S_2O_3$ ccm	Stromausbeute %	Coulombmeter Cu gr	Amp.-sec.	0.0510-n. $Na_2S_2O_3$ ccm	Stromausbeute %
		Elektrolysen ohne Diaphragma					
0.2063	626.5	1.2	1.57	0.0706	214	6.8	15.61
0.2475	751	2.5	2.72	0.1160	352	8.7	12.16
				0.1185	360	9.6	13.13
0.5549	1685	7.0	3.41	0.3727	1132	12.2	5.07
		Elektrolysen mit Diaphragma					
0.0460	140	3.15	13.88	0.0892	217	9.7	17.59
0.1098	333	6.55	12.09	0.1270	386	14.6	18.64
0.2675	812	9.85	7.46	0.1339	406.5	15.2	18.40
0.5894	1789	14.05	4.83	0.4284	1301	23.3	8.82

Es wurde nach folgenden Gleichungen gerechnet:

I. $2\,C_6H_5J + 5\,O + 10\,F = 2\,O : C_6H_4 : O + J_2 + H_2O$; $10\,F = 6\,J$

II. $2\,JC_6H_4(OH) + 3\,O + 6\,F = 2\,O : C_6H_4 : O + J_2 + H_2O$; $6\,F = 6\,J$

III. $C_6H_5J + 5\,O + 10\,F = O : C_6H_4 : O + HJO_3$; $10\,F = 8\,J$

IV. $JC_6H_4(OH) + 4\,O + 8\,F = O : C_6H_4 : O + HJO_3$; $8\,F = 8\,J$

Die bisherigen Stromausbeute-bestimmungen bei der anodischen Oxydation des Jodbenzols, resp. Jodphenols, basierten nur auf der Jodabscheidung (resp. Kohlendioxyd-entwicklung). Der totale Stromverbrauch lässt sich aber durch Ermittlung des verbrauchten Sauerstoffs bestimmen. Diese Erwägung zeitigte eine weitere Versuchsreihe:

Zwei gleiche Apparaturen wurden hintereinander in einen Stromkreis geschaltet; ein in verdünnte Schwefelsäure tauchendes Bleiblech war Kathode; zwei fest eingebaute, total in den Katholyten getauchte Tonzellen enthielten gleiche Volumina Schwefelsäure. Eine der Tonzellen wurde mit 1 gr Substanz beschickt und nun wurden die zwei Apparaturen, welche mit Bleirührern, zugleich Anoden, versehen waren, gasdicht verschlossen. Der entwickelte anodische Sauerstoff wurde in zwei Gasbüretten bestimmt. Die nur verdünnte Schwefel-

---

Oxydationsvorgang bei der anodischen Oxydation des Anisols: Anisol ⟶ Hydrochinon-monomethyläther ⟶ Chinon erwähnt, wo die Chinonbildung aus dem Hydrochinon-monomethyläther fast zu 100% verläuft. [2]) *A. F. Holleman* und *I. J. Rinkes*, C. **1910. II.** 304. [3]) *A. Michael* und *L. M. Norton*, B. **11.** 108, (1878); *P. Griess*, Z. **1865.** 427. [4]) C. **1904. II.** 1013. [5]) *E. Nœlting* und *Th. Stricker*, B. **20.** 3021, (1887).

säure enthaltende Apparatur funktionierte als Sauerstoff-coulombmeter. So erhielt ich die folgenden Werte:

Tabelle No. 3. Jodbenzol

Tabelle No. 4. Jodphenol

D_A: 0.007 Amp./cm² I: 0.5 Ampères

Unbeschickte Apparatur ccm O_2	Beschickte Apparatur ccm O_2	Differenz ccm O_2	Amp.-min.	Stromausbeute %	Unbeschickte Apparatur ccm O_2	Beschickte Apparatur ccm O_2	Differenz ccm O_2	Amp.-min.	Stromausbeute %
17.3	15.0	2.3	5.0	13.29	17.2	14.4	2.8	4.9	16.28
17.4	14.8	2.6	5.0	14.94	17.6	14.5	3.1	5.1	17.61
33.4	28.0	5.4	9.6	16.17	33.6	27.8	5.8	9.7	17.26
35.5	29.65	5.4	10.07	15.41	34.0	27.4	6.6	9.8	19.41

Der Vergleich ergibt auch hier für Jodphenol die höhere Stromausbeute, doch sind die Differenzen eher geringer, als die der Jod-abspaltungswerte (resp. der Kohlendioxyd-werte). In der folgenden Tabelle sind die totalen Stromausbeuten, volumetrisch und titrimetrisch ermittelt, für Jodbenzol und Jodphenol einander gegenüber gestellt.

Tabelle No. 5.

D_A: 0.007 Amp./cm² I: 0.5 Ampères

Jodbenzol				Jodphenol			
Gas-volumetrisch		Titrimetrisch		Gas-volumetrisch		Titrimetrisch	
Amp.-min.	Stromausbeute %	Amp.-min.	Stromausbeute %	Amp.-min.	Stromausbeute %	Amp.-min.	Stromausbeute %
5.0	13.29	2.33	13.88	4.9	16.28	4.5	17.59
5.0	14.94	5.5	12.09	5.1	17.61	6.5	18.64
9.6	16.17	13.5	7.46	9.7	17.26	6.8	18.40
10.07	15.41	29.8	4.83	9.8	19.41	21.67	8.82

Der titrimetrisch gemessene Stromverbrauch wurde auf Grund der folgenden Gleichungen berechnet:

$$C_6H_5J + 5\,O + 10\,F = O : C_6H_4 : O + HJO_3;\ 10\,F = 8\,J$$
$$JC_6H_4(OH) + 4\,O + 8\,F = O : C_6H_4 : O + HJO_3;\ 8\,F = 8\,J$$

Diese Untersuchungen ergeben mit Sicherheit, dass Jodphenol bei der anodischen Oxydation an Blei-elektroden und in wässeriger Schwefelsäure bessere Stromausbeuten liefert, als Jodbenzol.

Zusammenfassung.

(Siehe auch Schluss der Diss.)

Die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol in wässeriger Schwefelsäure und an Blei-elektroden ergibt Hydrochinon-Chinon und Jod, resp. Chinon und Jodsäure als Oxydationsprodukte; Bernsteinsäure, resp. Fumarsäure, finden sich als Abbauprodukte der primären Oxydationsprodukte. Da nur Hydrochinon-Chinon, resp. Chinon als Oxydationsprodukt auftritt und Brenzcatechin nicht nachgewiesen wurde, verläuft die Oxydation über Para-jodphenol.

Para-jodphenol wurde zur Prüfung dieser These unter den gleichen Bedingungen der elektrochemischen Oxydation unterworfen und quantitativ die Stromausbeute-verhältnisse untersucht und verglichen mit denjenigen des Jodbenzols. Die Untersuchungen ergeben höhere Stromausbeuten für Jodphenol in allen Fällen; damit ist erklärt, warum Jodphenol nicht unter den Oxydationsprodukten des Jodbenzols gefunden wird. Der Oxydationsverlauf kann nicht in einer einfachen Gleichung ausgedrückt werden, da primäres und sekundäres Oxydationsprodukt ihrerseits sofort der Weiter-oxydation anheim fallen und zu Bernsteinsäure, resp. Fumarsäure, oxydiert werden. Daneben tritt noch der völlige Abbau zu Kohlendioxyd in Erscheinung:

$$2\ C_6H_5J + 29\ O + 58\ F = 12\ CO_2 + 5\ H_2O + J_2$$

Nach letzterer Gleichung sind auf 1 Mol Jodbenzol 29 Farad (= 29 × 1609 = 46661 Ampère-minuten) nötig. Diese Zahl wurde im letzten Versuch, Tabelle No. 1, noch überschritten; die Kohlendioxyd-ausbeute erreichte aber erst 16.5 %. Die schlechte Stromausnützung ist durch die Unlöslichkeit des Jodbenzols in wässerigen Lösungsmitteln einerseits, anderseits durch sein hohes spezifisches Gewicht, welches die Bildung einer Emulsion erschwert, bedingt. Diese speziellen Verhältnisse gestalten die Oxydation fast ausschliesslich nach den zwei letztgenannten Oxydationsprozessen, d. h. es treten unter den Oxydationsprodukten nur die gegen den elektrolytischen Sauerstoff ziemlich widerstandsfähige Bernstein-, resp. Fumarsäure, und Kohlendioxyd auf, während Para-jodphenol und Chinon, wie erwähnt, der elektrolytischen Oxydation leichter unterliegen als das Ausgangsmaterial, und deshalb sofort weiter oxydiert werden.

Die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol lässt sich demnach wie folgt skizzieren:

$$C_6H_5J \longrightarrow JC_6H_4(OH) \longrightarrow O:C_6H_4:O + J \longrightarrow \text{Abbau.}$$

Die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol-lösungen.

Die Anwendung von Jodbenzol-lösungen zu den weiteren Oxydationsversuchen ergab sich aus den im vorherigen Abschnitt geschilderten Schwierigkeiten. In Lösungen ist der Angriff der Anode erleichtert und regelmässiger.

Oxydation von Jodbenzol in Eisessig gelöst, mit Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Eisessig ist ein schlechter Leiter der Elektrizität; um ihn praktisch als Elektrolyten anwenden zu können, muss man deshalb seine Leitfähigkeit durch Zusatz guter Elektrolyte erhöhen. Die günstigsten Verhältnisse liegen bei Zusätzen von 3—4 gr konzentrierter Schwefelsäure auf 10 gr Eisessig. Die Zunahme der Leitfähigkeit zeigt bei diesen Mischverhältnissen ein Optimum; die Stromdichte mit ca. 0.05 Amp./cm^2 genügt für die vorgesehenen Versuche.

Oxydationsversuche.

Elektrolyt: 10 gr Eisessig + 4 gr konzentrierte Schwefelsäure + 2 gr Jodbenzol.
Elektroden: 2 Platinblechstreifen in ca. 2 cm Abstand.

Es wurde Gleichstrom von 12 Volt Spannung angewandt, ein Rührer eingebaut, und das Elektrolysiergefäss ausgiebig von aussen mit fliessendem Wasser gekühlt. Die Stromstärke, welche zu Beginn der Versuche 0.3 Ampères (Stromdichte: 0.1 Amp./cm²) betrug, sank nach zwei bis drei Stunden auf einen kaum merkbaren Betrag. Es wurde nun unterbrochen: Mit verdünnter Salzsäure konnte im Elektrolyten ein starker, gelblich-weisser, flockiger und fast momentan ausfallender Niederschlag gefällt werden, was auf Jodoso-verbindungen hinwies. Bei den folgenden Versuchen wurde nach beendeter Elektrolyse sorgfältig getrocknete, gasförmige Salzsäure eingeleitet, wodurch ein prächtig in hellgelben Nadeln kristallisierender Körper ausfiel. Er wurde abfiltriert, mit wenig Eisessig gewaschen und auf Tonscherben in den Vacuum-exsiccator über festes Kaliumhydroxyd gebracht. Bei der Schmelzpunktsbestimmung trat von 112° an langsame Zersetzung und Schmelzung bei 120° ein. Dieses Verhalten deutet auf Phenyljodidchlorid hin. Die Versuche diesen Körper zu analysieren, misslangen, weil man Phenyljodidchlorid infolge seiner Unbeständigkeit nicht trocknen kann. Es wurde deshalb dieser Körper in das Jodosobenzol-acetat[1]), $C_6H_5J(CH_3COO)_2$, überführt; so erhielt ich schöne, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 157°, d. i. der Schmelzpunkt des reinen Jodosobenzol-acetates. Dieses Salz ist beständig; es ergab die Halogenbestimmung nach *Carius*[2]):

0.1199 gr Substanz gaben 0.0879 gr AgJ
$C_{10}H_{11}O_4J$ Jodosob'ac. ber.: 39.41 % Jod
gef.: 39.55 % Jod

Ausbeutebestimmungen.

Erste Elektrolyse.

Elektrolyt: 2 gr Jodbenzol[3]) + 10 gr Eisessig + 4 gr konz. Schwefelsäure
D_A: 0.05 Amp./cm² I: 0.40 Ampères

Ergab nach Abscheidung
von 0.144 gr Kupfer (7.3 Ampère-minuten) 0.381 gr Phenyljodidchlorid, verunreinigt mit Para-dijodbenzol.

Um die Bildung des Letzteren zu vermeiden, verminderte ich die Schwefelsäure auf die Hälfte:

D_A: 0.025 Amp./cm² I: 0.18 Ampères

Coulombmeter Cu gr	Amp.-min.	$C_6H_5JCl_2$ gr	Ausbeute: Stoff %	Strom %
0.1325	6.7	0.334	12.4	58.4
0.156	7.9	0.375	13.9	55.6
0.475	24.04	0.355	13.2	17.3

Aus diesen Versuchen wurde reines Phenyljodidchlorid gefällt. Die Ausbeuten schienen verbesserungsfähig; speziell sollte der Uebelstand, dass das

[1]) B. 25. 3495, 3498, (1892). [2]) Sämtliche Halogenbestimmungen wurden nach dieser Methode durchgeführt. [3]) 2 gr Jodbenzol entsprechen 2.69 gr Phenyljodidchlorid; sie benötigen zur Oxydation 31.55 Ampère-minuten.

Jodosobenzol, wenn es einmal eine gewisse Konzentration erreicht hatte, selbst der Oxydation unterlag, vermieden werden[1]). Der Zusatz von Schwefelsäure wurde deshalb noch weiter verringert:

Elektrolyt: 2 gr Jodbenzol, 10 gr Eisessig, 1 gr konz. Schwefelsäure

D_A: 0.0125 Amp./cm² I: 0.10 Ampères

Coulombmeter Cu gr	Amp.-min.	$C_6H_5JCl_2$ gr	Ausbeute: Stoff %	Strom %
0.1205	6.1	0.530	19.7	101.7
0.1370	6.9	0.581	21.6	99.2
0.1440	7.3	0.603	22.4	96.9
0.2311	11.7	0.449	16.7	45.0
0.4367	22.1	0.295	11.0	15.6

Drei Versuche, welche ich bei erhöhter Stromdichte und erhöhter Temperatur durchführte, gaben schlechtere Resultate als die bei niedern Stromdichten ausgeführten Elektrolysen.

Elektrolyt: 10 gr Eisessig, 2 gr Jodbenzol, 4 gr Schwefelsäure

D_A: 0.5 Amp./cm² I: 2.0 Ampères

Batteriespannung: 72 Volts Effektive Spannung: 32—33 Volts

Temperatur: 29—30°

Coulombmeter Cu gr	Amp.-min.	$C_6H_5JCl_2$ gr	Stromausbeute %
0.234	11.8	0.2765	10.3
0.354	17.9	0.321	11.9
0.719	36.4	0.043	1.6

Diese Elektrolysen ergaben schon beträchtliche Mengen Para-dijodbenzol, welches sich beim Erkalten des Elektrolyten in prächtigen Kristallblättern ausschied. Es wurde nach der völligen Auskristallisation durch Abfiltrieren von dem gelösten Jodosobenzolsalz getrennt. Durch verlängerte Elektrolyse, speziell durch Elektrolyse bei hohen Stromdichten, wurde Para-dijodbenzol gebildet. Es wurde nach dem Abfiltrieren mit Eisessig ausgewaschen und auf Tontellerstückchen über Aetzkali in den Vacuum-exsikkator gebracht, bis der Eisessiggeruch verschwunden war. Der Schmelzpunkt lag bei 129°; es roch nach Halogenbenzol und liess sich aus Petroläther leicht umkristallisieren.

0.1734 gr Substanz gaben 0.2461 gr AgJ

$C_6H_4J_2$ ber.: 76.95 % Jod

gef. 76.72 % Jod

Jodgehalt und Schmelzpunkt stimmen überein mit dem für Para-dijodbenzol berechneten, resp. in der Literatur gefundenen Wert[2]).

---

[1]) Da die Menge des gebildeten Phenyljodidchlorides mit steigenden Strommengen nicht zunimmt, tritt wahrscheinlich das gebildete Jodosobenzol irgend wie wieder in Reaktion. Versuche Jodobenzol, als nächstes Oxydationsprodukt des Jodosobenzols, zu isolieren, sind mir bei dieser Anordnung nie gelungen. [2]) *Körner*, J. 1875. 357.

Oxydation im Eisessig-perchlorsäuregemisch.[1])

Die erste bemerkenswerte Tatsache, bei der Anwendung solcher Gemische, ist die, gegenüber dem Eisessig-schwefelsäuregemisch, erhöhte Leitfähigkeit.

Elektrolyt:

1.35 ccm $HClO_4$ (55.6%ig) = 2 gr; 9.46 ccm = 10 gr Eisessig und 1.09 ccm = 2 gr Jodbenzol.

Aufarbeitung der Versuche.

Analog derjenigen im Eisessig-schwefelsäuregemisch. Eine Portion des Jodidchlorides wurde in das Acetat übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Benzol lag der Schmelzpunkt bei 157°.

0.2025 gr Substanz gaben 0.1469 AgJ

$C_{10}H_{11}O_4J$ ber.: 39.41 % Jod

gef.: 39.27 % Jod

Ausbeutebestimmungen.

Elektrolyt: 9.46 ccm Eisessig, 1.35 ccm $HClO_4$, 1.09 ccm C_6H_5J

D_A: 0.05 Amp./cm² I: 0.2 Ampères

Versuch 3: D_A: 0.2 Amp./cm² I: 0.8 Ampères

Coulombmeter: Cu gr	Amp.-min.	$C_6H_5JCl_2$ gr	Ausbeute: Strom %	Ausbeute: Stoff %
0.1205	6.1	0.128	4.8	30.9
0.2703	13.7	0.239	8.9	20.5
0.3409	17.25	0.281	10.4	19.1
0.3793	19.2	0.279	10.4	17.0
0.6358	32.2	0.073	2.7	2.7
1.0881	53.8	0.044	1.6	1.0

Ein weiterer Versuch mit nur 0.001 Amp./cm² anodischer Stromdichte und 1 gr Perchlorsäure (55.6 %ig) führte zu keinem wesentlich bessern Resultat.

Anodische Oxydation von Jodosobenzol zu Jodobenzol.

Die elektrolytische Oxydation von Jodosobenzol zu Jodobenzol, oder gar von Jodbenzol zu Jodobenzol, ist in mineralsaurer Lösung nicht möglich, weil durch den Einfluss der Mineralsäure das gebildete Jodosobenzol in anderer Richtung verändert wird. Es wurde zunächst die Mineralsäure durch Natriumacetat-lösung ersetzt, doch konnte auch bei diesen Versuchen kein Jodobenzol gefasst werden, weil das Natriumacetat durch den Strom zersetzt wurde, so dass für die beabsichtigte Jodosobenzol-acetat-elektrolyse nichts übrig blieb.

Versuchsbedingungen.

Die Platinanode und die Graphitkathode waren durch ein Diaphragma getrennt.

Anolyt: 1 gr Jodosobenzol-acetat in 50 ccm 70%iger Essigsäure.

Katholyt: 15 ccm mit Natriumacetat gesättigte 70%ige Essigsäure.[2])

D_A: 0.05 Amp./cm² I: 0.25 Ampères.

[1]) Da die Entstehung von Para-dijodbenzol, wie eingehender dargelegt werden wird, eventuell aus dem gebildeten Jodosobenzol erfolgen könnte, oder aber die Schwefelsäure Jodbenzol in Para-dijodbenzol überführen kann wurde zur Vermeidung dieser Reaktion die Schwefelsäure durch eine andere, gut, leitende und möglichst indifferente Säure ersetzt, hier wurde dazu Perchlorsäure gewählt. [2]) In allen Fällen, wo 70%ige Essigsäure der Elektrolyt war, wurde an Platinanode und an Graphitkathode elektrolysiert; wurde ein Diaphragma angewandt, so wurde der gleiche Katholyt verwendet. Die betreffenden Angaben werden deshalb in der Folge nicht mehr angeführt.

Unter diesen Bedingungen scheidet sich bald nach Beginn des Versuches, während dessen man den Elektrolyten von aussen mit fliessendem Wasser kühlt, ein weisser Niederschlag aus, welcher langsam an Quantität zunimmt. Ich filtrierte ihn ab, trocknete ihn, und titrierte eine abgewogene Portion:

0.0334 gr Substanz verbrauchten 11.2 ccm 0.0510-n. $Na_2S_2O_3$
$C_6H_5JO_2$ ber.: 13.56% Sauerstoff
gef.: 13.68% „

Der Explosionspunkt des Elektrolysenproduktes liegt bei 226°; Jodobenzol explodiert bei 236-238°.[1])

Nach der Umkristallisation explodierte das Elektrolysenprodukt bei 236°.

I. 0.1125 gr Substanz gaben 0.1119 gr AgJ
II. 0.1449 gr Substanz gaben 0.1440 gr AgJ
$C_6H_5JO_2$ ber.: 53.78 % Jod
I. gef.: 53.77 % Jod
II. gef.: 53.72 % Jod

Ausbeutebestimmungen.

Anolyt: 1 gr Jodosobenzol-acetat[2]) in 50 ccm 70%iger Essigsäure.
D_A: 0.05 Amp./cm² I: 0.25 Ampères

Coulombmeter: Cu	Amp.-min.	Jodobenzol	Ausbeute: Stoff	Strom
gr		gr	%	%
0.1651	8.4	0.1169	15.95	19.08
0.1698	8.6	0.1214	16.57	19.27
0.2356	11.9	0.1520	20.74	17.39
0.3233	16.4	0.2429	33.15	20.25
0.6453	32.7	0.1757	23.98	7.35

Die direkte elektrolytische Oxydation von Jodbenzol zu Jodobenzol.

Nachdem die elektrolytische Oxydation von Jodbenzol zu Jodosobenzol einerseits und anderseits die Oxydation von Jodosobenzol zu Jodobenzol gelungen, war noch das Problem der direkten anodischen Oxydation von Jodbenzol zu Jodobenzol zu lösen. Rein chemische direkte Oxydationen sind mehrere bekannt,[3]) von Interesse war für die vorliegende Untersuchung speziell diejenige von *Bamberger* und *Hill*. Diese beiden Autoren benützten eine Lösung von Kaliumpersulfat in konzentrierter, mit Eis versetzter Schwefelsäure; solche Oxydationsmittel zeigen aber ähnliche Wirkung wie der anodische Sauerstoff.

Oxydationsversuche.

Anolyt: 5 gr Jodbenzol in 100 ccm 70%iger Essigsäure.
D_A: 0.08 Amp./cm² I: 1.0 Ampères.

Der Elektrolyt wurde von aussen mit fliessendem Wasser gekühlt.

Der erste Versuch wurde nach 4 Ampère-stunden abgebrochen und der Elektrolyt auf das doppelte Volumen verdünnt. Nach 12 Stunden hatten sich

[1]) Geringe Verunreinigung genügt nach *C. Willgerodt* (Ch. i. Einzeldarst. 7. 37.), um den Explosionspunkt auf 210° zu erniedrigen. [2]) 1 gr Jodosobenzol-acetat braucht 10 Ampère-minuten zur Oxydation zu 0.7327 gr Jodobenzol. [3]) *Bamberger* und *Hill*, B. 33. 534, (1900); *Willgerodt* (mit unterchloriger Säure). B. 29. 1571, (1896); *Ortoleva* (in Pyridinwasser), Gaz. 30. II. 4, (1900).

3.2 gr grobkristallines Jodosobenzol-acetat ausgeschieden. Sein Schmelzpunkt war 156°; es wurde aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert und dann analysiert.

0.1889 gr Substanz gaben 0.1373 gr AgJ
$C_{10}H_{11}O_4J$ ber.: 39.41 % Jod
gef.: 39.29 % Jod

Der Jodosobenzolfreie Elektrolyt wurde im Vacuum eingedampft. In der Vorlage sammelten sich neben der wässerigen Essigsäure 2 gr Jodbenzol an; im Destillierkolben hinterblieb ein weisser Rückstand; seine Menge betrug 0.3 gr. Im Schmelzpunktröhrchen explodierte er bei 222°; aus Alkohol umkristallisiert, stieg der Explosionspunkt auf 237°.

0.0889 gr Substanz gaben 0.0882 gr AgJ
$C_6H_5JO_2$ ber.: 53.78 % Jod
gef.: 53.63 % Jod

Es war Jodobenzol gebildet worden.

Ausbeutebestimmungen.

Anolyt: 5 gr Jodbenzol[1]) in 100 ccm 70%iger Essigsäure
D_A: 0.08 Amp./cm² I: 1.0 Ampères.

Coulombmeter: Cu gr	Amp.-min.	Jodosob'acetat gr	Jodosob'acetat %	Jodosobenzol gr	Jodosobenzol %	Ampère-minuten Jodosob.	Ampère-minuten Jodob.	Ampère-minuten Total	Stromausb. %
3.45	174.6	2.74	34.71			27.38		27.38	15.68
3.74	189.2	2.93	37.12	0.1	1.73	29.28	2.73	32.01	16.91
4.22	213.5	3.18	40.28	0.1	1.73	31.77	2.73	34.50	16.16
5.58	282.4	3.46	43.83	0.2	3.46	34.57	5.46	40.03	14.18
6.02	304.6	3.16	40.03	0.35	6.05	31.58	9.55	41.13	13.50
7.82	395.6	2.74	34.71	0.25	4.32	27.38	6.82	34.20	8.64

Um den Oxydationsverlauf in Bezug auf Jodobenzol besser verfolgen zu können, wurde eine Versuchsreihe mit kleinerem Ansatz durchgeführt:

Anolyt: 2 gr Jodbenzol[2]) in 50 ccm 70%iger Essigsäure
D_A: 0.08 Amp./cm² I: 1.0 Ampères

Coulombmeter: Cu gr	Amp.-min.	Farad/Mol	Jodobenzol gr	Jodobenzol %	Stromausbeute %
2.01	101.7	6.45	0.16	6.92	4.29
2.82	142.7	9.04	0.21	9.08	4.01
3.30	167.0	10.58	0.36	15.56	5.88
3.57	180.6	11.45	0.46	19.88	6.95
5.98	302.6	19.18	0.24	10.37	2.16
7.32	370.4	23.48	0.13	5.62	0.96

Die Bildung von Para-dijodbenzol bei der anodischen Oxydation von Jodbenzol-lösungen.

Ueber die Auffindung des Para-dijodbenzols habe ich, in der Abhandlung über die Bildung von Jodosobenzol, durch Elektrolyse von Jodbenzol-lösungen

[1]) 5 gr Jodbenzol können 7.8940 gr Jodosobenzol-acetat, resp. 5.7843 gr Jodobenzol liefern und verbrauchen dazu 78.88, resp. 157.75 Ampère-minuten. [2]) 2 gr Jodbenzol können 2.3137 gr Jodobenzol geben und verbrauchen dazu 63.1 Ampère-minuten.

mit Zusatz von Schwefelsäure, berichtet. Seine Entstehung wurde genau verfolgt und gefunden, dass hohe anodische Stromdichten und hohe Temperaturen die Bildung begünstigen. Die Ausbeute erreichte bei der Oxydation im Eisessig-schwefelsäure Elektrolyten im günstigsten Falle 57 % der Theorie; Bildung von Benzolsulfosäure tritt nicht ein. Auch im Eisessig-perchlorsäure Elektrolyten wird unter den entsprechenden Bedingungen Para-dijodbenzol (47 %) gebildet; daneben tritt aber im letztern Jodsäure auf. Die Tatsache, dass im Eisessig-schwefelsäuregemisch keine Benzolsulfosäure gebildet wird, und die Bildung von Para-dijodbenzol im Eisessig-perchlorsäure Elektrolyten schliesst die von *G. S. Neumann*[1]) und *Istrati*[2]) formulierte Bildungsweise des Para-dijodbenzols aus; da hier neben Para-dijodbenzol gleichzeitig Jodsäure gebildet wird, ist auch die Bildung über die Para-jodphenyl-phenyljodoniumbase, welche nach der Reaktion von *Christoph Hartmann* und *Victor Meyer*[3]) eintreten könnte, nicht wahrscheinlich. Es wurde zudem nachgewiesen, dass das Jodphenyl-phenyljodoniumsulfat durch Erhitzen unter Jodabscheidung zerfällt, ohne dass Bildung von Para-dijodbenzol eintritt. — Die Schwefelsäure und die Perchlorsäure[4]) wirken besonders in der Wärme oxydierend. Diese Oxydationswirkung, speziell der Schwefelsäure, erleichtert die Halogensubstitution[5]); sie ist zu solchen Substitutionen des öftern benützt worden[6]) und sogar zur technischen Verwendung[7]) gelangt. — Zur Entscheidung wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Jodbenzol wurde mit Jod und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt; es bildete sich Para-dijodbenzol unter Reduktion der Schwefelsäure. Die schweflige Säure wurde am Geruch erkannt und mit Lackmuspapier nachgewiesen.

2. Der Versuch, Jodbenzol in 100 %iger oder rauchender Schwefelsäure zu elektrolysieren misslang, weil sich die Elektroden sofort mit harzigen Ueberzügen bedeckten und das Gemisch praktisch nicht leitete.

3. Der Vergleich zeigt, dass im Eisessig-perchlorsäure Elektrolyten die Ausbeute an Para-dijodbenzol derjenigen im Schwefelsäure-eisessig Elektrolyten ziemlich nahe kommt. Bei vorgeschrittener Elektrolyse tritt in Ersterem freies Chlor auf; es wurde am Geruch erkannt und mit Kaliumjodid-stärkekleisterpapier nachgewiesen. Seine Gegenwart beweist, dass Perchlorsäure ihren Sauerstoff abgegeben, also oxydierend gewirkt hat.

4. Jodbenzol wurde mit Eisessig und Perchlorsäure, und mit Perchlorsäure allein, erhitzt. Es bildete sich kein Para-dijodbenzol.

5. Jodbenzol, mit Eisessig, Perchlorsäure und Jod erhitzt, gibt Para-dijodbenzol.

6. Benzol, mit Eisessig, Perchlorsäure und Jod erhitzt, gibt Jodbenzol.

Alle hier angeführten Versuche offenbaren, dass die Substitution durch die oxydative Einwirkung dritter Agenzien zustande kommt. Versuch 5 und 6 zeigen die Oxydationswirkung, welche die Perchlorsäure ausübt.

[1]) A. **241**. 35, (1887); B. **20**. 581, (1887). [2]) Bl. [3]. **5**. 158, (1891); [3]. **5**. 162, (1891). [3]) B. **27**. 426, (1894). [4]) *M. Berthelot*, C. R. **109**. 1546, (1899); *A. Michael* und *W. T. Conn*, Am. **25**. 89, (1901). [5]) *K. Elbs* und *A. Jaroslawzew*, J. Pr. [2]. **88**. 92, (1913), jodierten aromatische Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Persulfat mit über 70 % Ausbeute. [6]) *Istrati* und *Pétricou*, Bl. [3]. **5**. 165, (1891); *J. Herzig*, M. f. Ch. **2**. 192, (1881); *A. Edinger* und *A. Schumacher*, B. **33**. 2886, (1900). [7]) *N. Juvalta*, D. R. P. No. 50 177 (10. I. 1889), Friedländer, **2**. 93.

Nach diesen Versuchen würde man die Bildung von Para-dijodbenzol bei der Elektrolyse von Eisessig-jodbenzol-lösungen mit Zusatz von Schwefel- resp. Perchlorsäure etwa so formulieren:

I. Bei hohen Stromdichten und hoher Temperatur wird Jod durch den anodischen Sauerstoff aus dem Benzolkern heraus gerissen.

II. Das freie Jod wirkt bei Gegenwart sowohl von Schwefel-, als auch von Perchlorsäure, substituierend auf unangegriffenes Jodbenzol. Da ferner die Anode freies Jod glatt zu Jodsäure oxydiert, und Jod und Jodsäure, zusammen angewandt, ebenfalls substituierend wirken, kann also Para-dijodbenzol ausserdem durch den anodischen Sauerstoff bei Gegenwart von Jod gebildet werden. Nun üben aber die Schwefelsäure, die Perchlorsäure und die Jodsäure keine andere sichtbare Wirkung, als diejenige eines Oxydationsmittels aus, logischerweise muss deshalb auch der anodische Sauerstoff substituierend wirken; die Substitution ist primär auf die anodische Oxydationskraft zurückzuführen. Der Schwefel- und der Perchlorsäure würden nur Hilfsrollen zuteil, wobei die Schwefelsäure von günstigerem Einfluss wäre als die Perchlorsäure.

Die Versuche ergeben anderseits, dass der *Neumann*'schen Reaktion nicht die ihr von *Istrati* zugelegte Rolle zukommt; sie ist rein oxydativ zu deuten.

Die zu dieser Untersuchung nötigen Versuche führten zur Entdeckung eines noch unbekannten Körpers. In dem von Essig- und Schwefelsäure befreiten Elektrolyten fand sich neben dem Bariumsuccinat 0.5—0.75 gr eines weitern, schweren Körpers, welcher beim Eindampfen des Bariumsalzes ausfiel. Ich filtrierte ihn ab; er zeigte, roh getrocknet, den Schmelzpunkt 156.5°. In Wasser und den meisten andern Lösungsmitteln ist er unlöslich, man kann ihn aber gut aus Nitrobenzol kristallisieren und wäscht dann die Kristalle zur Befreiung von Nitrobenzol mit Alkohol aus. Trocken schmilzt die Substanz bei 160.5°. Sie ist jodhaltig, enthält keinen Schwefel und kein Barium und ist leicht verbrennbar. Ihre Menge betrug nach dem Umkristallisieren weniger als 0.1 gr.

3.680 mgr Substanz gaben 4.000 mgr CO_2 und 0.86 mgr H_2O
gef.: 29.65 % C 2.61 % H_2
4.004 mgr Substanz gaben 4.350 mgr CO_2 und 0.88 mgr H_2O
gef.: 29.64 % C 2.46 % H_2
3.560 mgr Substanz gaben 2.400 mgr J_2
gef.: 67.42 % J_2
3.875 mgr Substanz gaben 2.612 mgr J_2
gef.: 67.41 % J_2
Summe im Mittel: 99.60 %[1])

Eine Mikro-molekulargewichtsbestimmung nach *K. Rast*[2]) ergab:

0.0276 gr Substanz ergibt mit 0.2600 gr Campher
Schmelzpunkt-Erniedrigung: 12.5°
Molekulare Schmelzpunkt-Erniedrigung: 36.5°
M : 310

Empirische Formel: $C_6H_{10}J_2$ (M : 372)

ber.: 29.05 % C 2.71 % H_2 68.24 % J_2

[1]) Diese Bestimmungen wurden verdankenswerterweise durch Herrn Dr. Ing. *Schoeller* in Tübingen, resp. Herrn Assistent *P. Müller* in Basel, ausgeführt. [2]) B. 55. 1051, (1922).

Elektrochemische Oxydation von Para-jodtoluol.

Darstellung des Ausgangsmaterials:

Para-jodtoluol wurde nach *Sandmeyer*'s Methode, unter Benützung der Vorschrift von *S. A. Koopal*[1]) mit 80% Ausbeute gewonnen. Das Para-jodtoluol bildete nach der Rectification farblose Kristallmassen vom Schmelzpunkt 35°, in Uebereinstimmung mit der Angabe von *Körner*[2]).

Die anodische Oxydation von Para-jodtoluol in wässeriger Schwefelsäure und an Bleidioxyd-anode.

I. Das Problem:

G. Grisard[3]) fand, dass Para-tolunitril durch elektrochemische Oxydation direkt zu Para-cyanbenzoësäure oxydiert wird. Die Cyangruppe begünstigt also die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe.

Ich hatte den Einfluss von in Para-stellung eingeführtem Jod auf den Verlauf dieser Oxydation zu untersuchen:

„Setzt der Angriff primär am Jod ein, oder setzt er an der Methylgruppe ein?" Die Entscheidung dieses Problems gestattete eventuell Schlüsse auf den Verlauf der Oxydation des Jodbenzols in wässeriger Schwefelsäure, wo zu entscheiden war, ob Jod primär unter Phenol-bildung aus dem Kern geworfen werde, oder ob der Oxydationsvorgang über Para-jodphenol-bildung verläuft. Deshalb war genau zu überwachen, wie die Substituenten Jod und Methyl im Verlauf der Elektrolyse sich verhalten, d. h. welche Oxydationsprodukte und in welcher Reihenfolge sie entstehen.

II. Die Versuchsanordnung.

Elektrolyt: 4.5 gr Para-jodtoluol in 500 ccm 2-n. Schwefelsäure emulgiert.
D_A: 0.005 Amp./cm^2 I: 2 Ampères.

Das Blei-elektrolysiergefäss war durch einen Bleideckel verschlossen. Durch eine zentrale Bohrung wurde das Rührwerk eingeführt, seitlich davon in eine zweite Bohrung ein Thermometer eingesetzt, und in einer Dritten endlich ein *Liebig*'scher Rückflusskühler angebracht. Im Verlaufe der Oxydationsversuche wurde festgestellt, dass man am zweckmässigsten bei 60° arbeitet, deshalb wurde die ganze Apparatur in ein elektrisch geheiztes, leicht auf konstante Temperatur einstellbares Wasserbad gebracht.

III. Die Oxydationsversuche.

Die Oxydation im wässerigen Elektrolyten ergibt Para-jodbenzaldehyd und Para-jodbenzoësäure als Oxydationsprodukte. Para-jodbenzoësäure verfällt unter Jodabspaltung dem totalen Abbau; als Oxydationsprodukt fand sich Bernsteinsäure, resp. Fumarsäure und Kohlendioxyd. Es tritt kein oxydativer Angriff am Jod ein.

Erster Versuch: Ohne Diaphragma.
D_A: 0.005 Amp./cm^2 I: 2 Ampères
Temperatur: 15°.

---

[1]) *S. A. Koopal*, R. 34. Nos 2/3, 151 (1915). [2]) *Körner*, Z. 1868. 327. [3]) Helv. 4. 928, (1921).

Nach 11 Ampère-stunden wurde der Versuch abgebrochen. Der Elektrolyt enthielt Jod; er zeigte gegen Kaliumjodidlösung keine Oxydationswirkung, enthielt also keine Jodoso- oder Jodoverbindungen. Er wurde mit Aether extrahiert. Aus der Aetherlösung schied sich nach 12-stündigem Stehen mit Natriumbisulfit 0.1 gr der Aldehyd-bisulfit-verbindung ab, doch war diese Menge zur Identifizierung zu gering. Mit verdünnter Natronlauge konnte 0.2 gr Parajodbenzoësäure ausgeschüttelt werden. Durch Ansäuren mit Salzsäure wurde sie als weisser, flockiger Niederschlag abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 261°; die *Beilstein*'sche Probe ergab Halogengehalt, zudem reagierte sie sauer. Aus dem Aether wurden 3.4 gr Para-jodtoluol regeneriert, 1.1 gr waren verbraucht worden. Aus der extrahierten Schwefelsäure schliesslich wurden 0.6 gr Bariumsuccinat isoliert.

Die Beobachtung lehrte, dass bei geringer Stromdichte der Angriff im Kern erfolgt; man findet Bernsteinsäure, resp. harzige Substanzen. Bei hoher Stromdichte ist der Angriff weit gehend, der Effekt aber der Gleiche; man findet neben wenig Harz viel Bernsteinsäure. Die Anwendung eines Diaphragma's empfiehlt sich; die Verharzung, durch das freie Jod verursacht, unterbleibt dann. Man arbeitet bei ca. 60°, weil dann Para-jodtoluol flüssig ist und sich emulgieren lässt. Im Ganzen wurden 60 Versuche ausgeführt.

1.8 gr der Natriumbisulfit-verbindung wurden in einem Destillationskölbchen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Kühler sammelte sich ein weisser, fester Körper an; er erwies sich als halogenhaltig und roch nach Benzaldehyd. Eine Probe wurde in den Vacuum-exsiccator gebracht; sie schmolz bei 76°[1]). Das destillierte Oxydationsprodukt, 0.5 gr, wurde nach der Vorschrift *Patterson*'s in das Phenylhydrazon übergeführt, dieses aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhaltene Prismen waren gelb-rötlich gefärbt und klebrig; ein zweites Mal aus Alkohol umkristallisiert, entstanden gelbliche Kristallblätter vom Schmelzpunkt 121°; an der Luft färbten sie sich rot. *Patterson* beschreibt das Phenylhydrazon, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, als dünne, gelbe Säulen, welche sich an der Luft rot färben und bei 121° schmelzen.

I. 0.1911 gr Substanz gaben 0.1393 gr AgJ
II. 0.1549 gr Substanz gaben 0.1128 gr AgJ
$C_{13}H_{11}N_2J$ (Parajodbenzaldehyd-phenylhydrazon) ber.: 39.28 % Jod
I. gef.: 39.40 % Jod
II. gef.: 39.36 % Jod

Die Para-jodbenzoësäure, nicht ganz 1 gr, wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie bildete farblose Kristallblättchen und schmolz bei 266.5°[1]).

I. 0.0893 gr Substanz gaben 0.0846 gr AgJ
II. 0.1214 gr Substanz gaben 0.1147 gr AgJ
$C_7H_5O_2J$ ber.: 51.18 % Jod
I. gef.: 51.21 % Jod
II. gef.: 51.07 % Jod

---

[1]) *Th. St. Patterson*, Soc. 69. 1005, (1896), fand den Schmelzpunkt des Parajodbenzaldehydes bei 77—78°, während *L. Jackson* und *J. H. White*, B. 11. 1042, (1878), den Schmelzpunkt mit 73° angeben. [2]) *Richter*, B. 4. 554, (1872) gibt den Schmelzpunkt bei 267° an.

In dem Kapitel über die elektrolytische Oxydation von Jodbenzol wurde ausführlich begründet, weshalb man bei jenem Jod-kohlenwasserstoffe fast kein Oxydationsprodukt erhält. Para-jodtoluol verhält sich analog; es ist beizufügen, dass die kristalline Beschaffenheit zur Anwendung höherer Versuchs-temperaturen zwingt.

IV. Quantitative Bestimmungen.

Elektrolyt: 1 gr Para-jodtoluol,[1]) emulgiert in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure.
D_A: 0.005 Amp./cm² I: 0.5 Ampères

Coulomb-meter: Cu gr	A.-min.	F/Mol	CO_2 gr	CO_2 %	Jod gr	Jod %	Aldehyd gr	Aldehyd %	Säure gr	Säure %	Fumarsäure[2]) gr	Fumarsäure[2]) %	Stromausb. %
			Elektrolysen bei 15° mit Diaphragma:										
0.4098	20.7	2.8	0.0229	1.62	0.0042	0.72	0.008	0.52	0.005	0.44			25.1
0.7952	40.2	5.5	0.0595	4.21	0.0125	2.15	0.004	0.26	0.005	0.44			31.6
1.0943	55.4	7.5	0.0809	5.73	0.0283	4.86	0.014	0.91	0.008	0.70			31.6
			Elektrolysen bei 60—70° mit Diaphragma:										
0.5013	25.4	3.4	0.0311	2.20	0.0028	0.48	0.015	0.97	0.013	1.14	0.065	12.21	102.5
0.7073	35.8	4.8	0.0610	4.32	0.0082	1.41	0.013	0.84	0.011	0.97	0.06	11.27	67.0
0.9821	49.7	6.7	0.0837	5.92	0.0107	1.84	0.015	0.97	0.008	0.70	0.08	15.03	63.7
1.2028	60.9	8.2	0.1014	7.18	0.0794	13.6	0.009	0.58	0.014	1.23	0.08	15.03	52.2
1.4564	73.7	10.0	0.1362	9.64	0.1182	20.3	0.014	0.91	0.009	0.79	0.105	19.73	56.2

Die Berechnung der Tabellenwerte erfolgte nach den Gleichungen:

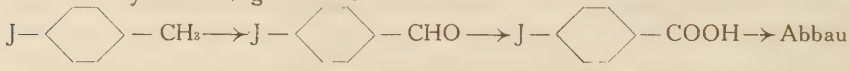
I. $J C_6H_4 CH_3 + O_2 + 4F = H_2O + J C_6H_4 CHO$

II. $2 J C_6H_4 CHO + O_2 + 4F = 2 J C_6H_4 COOH$

III. $2 J C_6H_4 COOH + 11 O_2 + 44F = 2 \begin{matrix} CH\text{-}COOH \\ \| \\ CH\text{-}COOH \end{matrix} + 2 HJO_3 + 6 CO_2$

IV. $4 J C_6H_4 COOH + 39 O_2 + 156 F = 28 CO_2 + 4 HJO_3 + 10 H_2O$

Die Oxydation folgt dem Schema:



Der Angriff setzt primär an der Seitenkette ein unter Bildung von Para-jodbenzaldehyd und Para-jodbenzoësäure. Ist die Oxydationsstufe der Para-jodbenzoësäure erreicht, so wird Jod aus dem Benzolkern abgespalten, vermutlich unter Bildung von Para-oxybenzoësäure. Diese Säure konnte nicht gefasst werden; als einziges ihrer Oxydationsprodukte fand sich Bernstein-, resp. Fumarsäure.

Die elektrolytische Oxydation von Para-jodtoluol, gelöst in 70%iger Essigsäure.

Anolyt: 2 gr Para-jodtoluol in 50—75 ccm 70%iger Essigsäure.
D_A: 0.05 Amp./cm². I: 1.5 Ampères.

[1]) 1 gr Para-jodtoluol entspricht:
0.5822 gr Jod und 1.4129 gr Kohlendioxyd und verbraucht 295.2 Amp.-Min. zur Oxydation.
1.5415 gr Aldehydbisulfit und verbraucht 29.5 Amp.-Min. zur Oxydation.
1.1375 gr Para-jodbenzoësäure und verbraucht 44.3 Amp.-Min. zur Oxydation.
0.5323 gr Fumarsäure und 0.6055 gr Kohlendioxyd und verbraucht 206.65 Amp.-Min. zur Oxydation.

[2]) Es wurde ein Diaphragma angewandt; statt Bernsteinsäure und Jod wird unter den neuen Bedingungen Fumar- und Jodsäure gebildet.

Es wurde ein Diaphragma angewandt und das Elektrolysiergefäss von aussen mit fliessendem oder Eiswasser, nach Bedarf, gekühlt.

Als geeignetste Aufarbeitungsmethode erwies sich die Vacuum-destillation des Elektrolyten.

Das Destillat enthielt neben der Essigsäure das unverbrauchte Parajodtoluol und den gebildeten Para-jodbenzaldehyd. Die Essigsäure wurde mit Soda neutralisiert und die entstandene Emulsion mit Aether extrahiert. Der Aldehyd wurde als Bisulfitverbindung aus der Aetherlösung gefällt und die unverbrauchte Substanz aus dem Aether regeneriert.

Der Rückstand im Destillationskolben bestand zum Teil aus organischer Substanz, zum Teil aus Jodsäure; er wurde mit Alkohol erwärmt und die entstandene Aufschlämmung warm filtriert. Die heisse alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt bis schwache Trübung eintrat und nun der Kristallisation überlassen. Sie erfüllte sich in kurzer Zeit mit prächtig schimmernden, äusserst feinen Kristallblättern vom Schmelzpunkt 264°; bei ca. 200° begann die Substanz sich zu bräunen. Aus Alkohol umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 267°; die Bräunung unterblieb. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge hinterblieb ein gelblich gefärbter Körper. — Der in Alkohol unlösliche Körper ist in Wasser löslich und erwies sich als Jodsäure.

Bestimmung der Oxydationsprodukte.

Die gebildeten Produkte sind wieder Para-jodbenzaldehyd und Parajodbenzoësäure. 3 gr der Bisulfitverbindung wurden auf das Phenylhydrazon verarbeitet und in zwei Bestimmungen der Jodgehalt des bei 121° schmelzenden Präparates ermittelt:

I.	0.2038 gr Substanz	gaben	0.1484 gr	AgJ
II.	0.1673 gr Substanz	gaben	0.1217 gr	AgJ
	$C_{13}H_{11}N_2J$	ber.:	39.28	% Jod
		I. gef.:	39.36	% Jod
		II. gef.:	39.32	% Jod

Der im Destillationsrückstand enthaltene Körper vom Schmelzpunkt 267° reagiert sauer und ist in Laugen löslich. Die *Beilstein*'sche Probe ergab Halogengehalt.

I.	0.1605 gr Substanz	gaben	0.1515 gr	AgJ
II.	0.1193 gr Substanz	gaben	0.1128 gr	AgJ
	$C_7H_5O_2J$	ber.:	51.18	% Jod
		I. gef.:	51.02	% Jod
		II. gef.:	51.11	% Jod

Neben Fumarsäure fand sich ein organischer Körper, dessen wässerige Suspension undeutlich sauer reagierte und aus Kaliumjodidlösung Jod ausschied. Es war nicht möglich ihn in wägbaren Mengen zu erhalten; ich erhitzte eine Probe im Schmelzpunktsröhrchen: Bei 200° begann sie sich dunkel zu färben und verkohlte bei weiterem Erhitzen ohne zu schmelzen, unter Ausstossung von Joddämpfen; vielleicht handelt es sich um Para-jodobenzoësäure.

Ausbeutebestimmungen.

Anolyt: 2 gr Para-jodtoluol[1]) in 50 ccm 70 %iger Essigsäure.

Coulomb-meter: Cu gr	Amp.-min.	F/Mol	Aldehydbisulfit gr	Aldehydbisulfit %	Para-jodbenzoësäure gr	Para-jodbenzoësäure %	Strom-ausbeute %
	I. Serie: D_A: 0.05 Amp./cm² I: 1.0 Ampères						
0.981	49.6	3.4	0.21	13.6	0.05	4.4	12.0
1.491	75.5	5.1	0.26	16.9	0.09	7.9	11.25
1.553	78.6	5.3	0.32	20.8	0.17	15.3	16.2
1.609	81.4	5.5	0.44	28.5	0.15	13.2	17.5
1.784	90.3	6.1	0.47	30.5	0.20	17.6	18.6
2.187	110.7	7.5	0.50	32.4	0.25	22.0	17.5
2.214	112.0	7.6	0.39	25.3	0.30	26.4	17.1
5.852	296.1	20.1	0.46	29.8	0.39	34.3	8.1
	II. Serie: D_A: 0.125 Amp./cm² I: 2.5 Ampères						
1.955	98.9	6.7	0.34	22.1	0.05	4.40	8.6
2.243	113.5	7.7	0.41	26.6	0.10	8.80	10.3
2.661	134.6	9.1	0.42	27.3	0.08	7.00	8.3
3.524	178.3	12.1	0.42	27.3	0.14	12.3	7.6
3.981	201.4	13.7	0.38	24.7	0.21	18.5	7.7

Die Versuche wurden bis zu dem Zeitpunkt ausgedehnt, bei welchem alles Ausgangsmaterial verbraucht war. Die Bildung des Para-jodbenzaldehydes übertrifft primär die Para-jodbenzoësäure-bildung; sie wird aber später eingeholt durch die Säure-bildung, so dass schliesslich Aldehyd und Säure in prozentual nahezu gleicher Ausbeute gebildet werden. Das Ergebnis der Versuche bei hoher Stromdichte stimmt mit den bekannten Beobachtungen in analogen Fällen überein. Hier überwiegt die Aldehyd-bildung die Säure-bildung. Bei Anwendung von 6.1 Farad/Mol erreicht die Stromausbeute in der ersten Versuchsreihe ihr Optimum und verläuft von da ab normal. Das Potential der Anode ist vermutlich in der ersten Versuchs-phase noch nicht genügend hoch gesteigert. Bei der zweiten Versuchsreihe ist der Verlauf der Stromausnützung durch die einzelnen Zeitabschnitte hindurch ein viel gleichmässigerer, da bei diesen Versuchen von Anfang an ein höheres Potential zur Anwendung gelangte. Dafür rückt aber der totale Abbau der primären Oxydationsprodukte viel mehr in den Vordergrund, wie an den verminderten Ausbeuten an Aldehyd und Säure zu erkennen ist (auch wurde auf der Platinanode nach einiger Zeit eine Schicht von Jodsäure beobachtet).

Die Produkte der anodischen Oxydation von Para-jodtoluol, gelöst in 70 %iger Essigsäure sind somit:

I. Para-jodbenzaldehyd (32.4 % Ausbeute).
II. Para-jodbenzoësäure (34.3 % »).

in ungefähr gleichem Bildungsverhältnis.

Die Oxydation zu aromatischen Verbindungen, mit aktivem Sauerstoff bleibt bis zur Oxydationsstufe der Para-jodbenzoësäure aus.

[1]) 2 gr Para-jodtoluol entsprechen:
3.083 gr Aldehydbisulfit und verbrauchen zur Oxydation 59.0 Ampère-minuten.
2.275 gr Para-jodbenzoësäure und verbrauchen zur Oxydation 88.6 Ampère-minuten.

Die elektrolytische Oxydation der Para-jodbenzoësäure, suspendiert in 70%iger Essigsäure.

Para-jodbenzoësäure wurde nach der Vorschrift von *S. A. Koopal*[1]) durch Oxydation von Para-jodtoluol mit Permanganat-lösung hergestellt.

Der Schmelzpunkt der Para-jodbenzoësäure lag nach der Umkristallisation aus Alkohol bei 267° und stimmt überein mit den Angaben *Richter*'s;[2]) die Ausbeute erreicht 40% der Theorie.

Die Untersuchung der Oxydationsprodukte des in Essigsäure gelösten Para-jodtoluol's ergab einen scheinbar aktiven Sauerstoff enthaltenden Körper, vermutlich durch Weiter-oxydation der Para-jodbenzoësäure. Da derartigen Oxydationsprodukten ein höheres Interesse zukommt, unternahm ich eine Anzahl von Oxydationsversuchen mit fertiger Para-jodbenzoësäure.

Anolyt: 1 gr Para-jodbenzoësäure in 75 ccm 70%iger Essigsäure.
D_A: 0.03 Amp./cm² I: 1.5 Ampères.

Anode und Kathode waren durch ein Diaphragma getrennt und das Elektrolysiergefäss gekühlt. Die angewandte Strommenge wurde von 15 bis zu 50 Farad pro Mol gesteigert.

Aufarbeitung.

Der Elektrolyt wurde auf 500 ccm verdünnt (ca. 2-n. Essigsäure), 12 Stunden an kühlem Ort der Kristallisation überlassen, von den ausgeschiedenen festen Produkten abfiltriert und das Filtrat im Vacuum destilliert; es hinterliess wenig unveränderte Para-jodbenzoësäure, neben Jodsäure und sehr wenig Fumarsäure. Das Destillat enthielt nur Essigsäure.

Die Produkte auf dem Filter reagieren auf Lackmuspapier sauer. Sie sind in Alkali löslich; in Alkohol und Aether sind sie nur zum Teil löslich. Mit heissem Wasser wurde die anhaftende Jodsäure entfernt, dann mit kochendem Alkohol gründlich ausgewaschen; der verbleibende, weisse und scheinbar amorphe Rückstand wurde getrocknet. Er ist jodhaltig und scheidet aus Kaliumjodidlösung Jod aus, deshalb wurde eine abgewogene Probe von ihm jodometrisch titriert:

0.0426 gr Substanz verbrauchten 15.2 ccm 0.04534-n. $Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_4J$ (Para-jodobenzoësäure) ber.: 11.43% aktiver Sauerstoff.
gef.: 12.94% „ „

Die Substanz zeigt schwach saure Reaktion. Bei der Erhitzung im Schmelzpunktsrohr trat wenig über 200° Dunkelfärbung, später Verkohlung ein. Ihr wässerig-alkoholisches Filtrat enthielt nur unveränderte Para-jodbenzoësäure; diese schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 266°.

Die Tatsache, dass der titrierte Körper aus neutraler Kaliumjodidlösung nur wenig Jod ausschied, deutet auf Para-jodobenzoësäure.

Der Titrationswert wurde um 1.5% zu hoch gefunden; diese Tatsache liess Verunreinigung durch eingeschlossene Jodsäure vermuten.

G. Ortoleva ist, abgesehen von einer flüchtigen Notiz *C. Willgerodt*'s[3]), der einzige Autor, welcher sich eingehender mit der Para-jodobenzoësäure

[1]) R. 34. Nos. 2 3, 144, 155, (1915). [2]) loco cit. [3]) *C. Willgerodt*, B. 27. 2333, (1894).

beschäftigt hat. In seiner Abhandlung: „Sopro un nuovo modo di preparazione dei Jodoso- e Jodilderivati“ [1]) beschreibt er die Synthese der Para-jodobenzoësäure aus Para-jodbenzoësäure. *G. Ortoleva* hat in zwei Proben den aktiven Sauerstoff ermittelt und 11.3 resp. 10.8 % davon gefunden (ber.: 11.43 %). Wahrscheinlich hat der Autor weitere Reinigungsversuche unterlassen; es fehlen darüber jegliche Angaben. Ich fand folgende sehr gute Reinigungsmethode:

Das rohe Oxydationsprodukt wurde in einem Ueberschuss von verdünntem Ammoniak durch gelindes Erwärmen gelöst, filtriert, und die warme Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Para-jodobenzoësäure wieder ausgefällt wurde. Sie war blendend weiss und kristallinisch. Nach vollendeter Kristallisation, d. h. nach ca. einer Stunde, wurde sie abgenutscht und mit heissem Wasser, dann mit kochendem Alkohol gründlich ausgewaschen. Die so gereinigte Substanz wurde analysiert:

I. 0.0336 gr Substanz verbrauchten 10.65 ccm 0.04534-n·$Na_2S_2O_3$
II. 0.0581 gr Substanz verbrauchten 18.40 ccm 0.04534-n·$Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_4J$ ber.: 11.43 % aktiver Sauerstoff
I. gef.: 11.50 % aktiver Sauerstoff
II. gef.: 11.49 % aktiver Sauerstoff

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, explodierte die Substanz heftig bei 222.5°. Dieser hohe Explosionspunkt differiert um volle 20° vom Befund *Ortoleva*'s; um völlig sicher zu gehen, wurde der Jodgehalt ermittelt:

0.0860 gr Substanz gaben 0.0719 gr AgJ
$C_7H_5O_4J$ ber.: 45.33 % Jod
gef.: 45.19 % Jod

Ortoleva's Para-jodobenzoësäure explodiert schon bei 200—202°; das ist ein auffälliges Verhalten der Para-jodobenzoësäure! *Willgerodt* gibt den Explosionspunkt der Para-jodosobenzoësäure bei 210° an [2]). Die Para-jodobenzoësäure explodiert also nach *Ortoleva*'s Angabe tiefer als die Para-jodosobenzoësäure, während die Jodoverbindungen mit ganz wenigen Ausnahmen höher explodieren als die entsprechenden Jodosoverbindungen! So ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass *Ortoleva* die Para-jodobenzoësäure nicht in völlig reinem Zustande erhalten hatte. Um dies zu prüfen, wurde nach *Ortoleva*'s Vorschrift Para-jodobenzoësäure hergestellt; sie zersetzte sich geräuschlos bei 198.5°. Diese Para-jodobenzoësäure wurde nun nach dem oben geschilderten Verfahren gereinigt (wobei sich Pyridin in der warmen ammoniakalischen Lösung durch seinen penetranten Geruch erkennen liess, und eine geringe Kristallisation von Para-jodbenzoësäure in der erkalteten, verdünnt alkoholisch-schwefelsauren Mutterlauge eintrat). Nach einmaliger Reinigung explodierte die Para-jodobenzoësäure bei 211°, nach dreimaliger Reinigung bei 227°.

0.0424 gr Substanz verbrauchten 13.3 ccm 0.04520-n.$Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_4J$ ber.: 11.43 % aktiver Sauerstoff
gef.: 11.34 % aktiver Sauerstoff
I. 0.1247 gr Substanz gaben 0.1043 gr AgJ
II. 0.1507 gr Substanz gaben 0.1265 gr AgJ
$C_7H_6O_4J$ ber.: 45.33 % Jod
I. gef.: 45.21 % Jod
II. gef.: 45.37 % Jod

[1]) Gaz. **30**. [2]. 11, (1900). [2]) B. **27**. 2333, (1894).

Ausbeutebestimmungen.

Nach der Gleichung:

$$J\,C_6H_4\,COOH + O_2 + 4\,F = O_2J\,C_6H_4\,COOH$$

kann 1 gr Para-jodbenzoësäure 1.129 gr Para-jodobenzoësäure geben und verbraucht dazu ca. 23 Ampère-minuten (22.99).

Anolyt: 1 gr Para-jodbenzoësäure in 75 ccm 70 %iger Essigsäure.
D_A: 0.03 Amp./cm² I: 1.5 Ampères

Coulombmeter: Cu gr	Amp.-min.	Farad/Mol	Jodob'säure gr	Jodbenzoësäure regener. gr	Jodbenzoësäure verbr. gr	Ausbeute: Stoff %	Ausbeute: Strom %
1.897	96.0	14.8	0.076	0.92	0.08	84.2	1.8
2.311	116.9	18.0	0.112	0.89	0.11	90.2	2.2
3.062	154.9	23.9	0.144	0.73	0.27	47.2	2.2
3.652	184.8	28.5	0.186	0.64	0.36	45.8	2.3
4.189	212.0	32.7	0.122	0.43	0.57	29.0	1.3
6.718	339.9	52.4	0.094		1.00	8.3	0.6

Die Stoffausbeute ist berechnet auf % der verbrauchten Substanz. Aus den stark differierenden Kolonnen Strom- und Stoffausbeute, und der Kolonne Farad/Mol ist sehr klar die schwere Angreifbarkeit der Para-jodbenzoësäure für anodischen Sauerstoff ersichtlich; auch sei erwähnt, dass Para-jodbenzoësäure in 70 %iger Essigsäure nur wenig löslich ist. Bei lang andauernder Elektrolyse ist eine beträchtliche Erwärmung des Elektrolyten nicht zu verhindern. In der Wärme ist die Para-jodbenzoësäure aber viel löslicher, deshalb wird der Angriff jetzt intensiver, geht aber zu weit; es erfolgt totaler Abbau. War bei den ersten Versuchen die Jodsäure-bildung unbedeutend, so erschien nach dem letzten Versuch die Anode dicht von Jodsäure überzogen.

Die direkte anodische Oxydation von Para-jodtoluol zu Para-jodobenzoësäure.

Die Durchführung der direkten Oxydation von Para-jodtoluol zu Para-jodobenzoësäure[1]) wurde durch die Kenntnis der günstigen Oxydationsbedingungen für die einzelnen Etappen wesentlich erleichtert. Diese Bedingungen galt es nun in einem Experiment zu vereinigen.

Anolyt: 1 gr Para-jodtoluol in 75 ccm 70 %iger Essigsäure.
D_A: 0.03 Amp./cm² I: 1.5 Ampères.

Trotzdem die Anoden-oberfläche durch Anwendung einer Platin-drahtnetzelektrode auf ca. 50 cm² vergrössert worden, (um intensiveren Angriff zu erzielen) war die Ausbeute an Para-jodobenzoësäure sehr gering. Die Berechnung der Ausbeuten hat daher keinen praktischen Wert; bei Anwendung von ca. 200 Ampère-minuten erreicht sie ihr Optimum; sie betrug nach 195 Ampère-minuten 0.035 gr und nach 213 Ampère-minuten 0.03 gr roh gewogenes Oxydationsprodukt, durch anhaftende Jodsäure verunreinigt. Aus 14 Versuchen wurden 0.35 gr, durch Waschen mit heissem Wasser und heissem Alkohol roh gereinigtes, Oxydationsprodukt gewonnen.

0.0278 gr Substanz verbrauchten 11.3 ccm 0.04520-n. $Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_4J$ ber.: 11.43 % aktiver Sauerstoff
gef.: 14.70 % aktiver Sauerstoff

[1]) vide pag. 21.

Die Substanz reagierte schwach sauer, sie zersetzte sich, in der Schmelzpunktskapillare erhitzt, bei ca. 204° unter Ausstossung von Joddämpfen. Die Jodabscheidung ist in neutraler Kaliumjodidlösung gering; sie wird durch Ansäuern bedeutend verstärkt. Das Oxydationsprodukt wurde in schon beschriebener Weise gereinigt; es explodierte jetzt bei 211° und war deutlich kristallinisch und farblos.

0.0628 gr Substanz verbrauchten 19.95 ccm 0.04520-n. $Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_4J$ ber.: 11.43 % aktiver Sauerstoff
gef.: 11.49 % aktiver Sauerstoff

0.0646 gr Substanz gaben 0.0542 gr AgJ
$C_7H_5O_4J$ ber.: 45.33 % Jod
gef.: 45.35 % Jod

Verglichen mit andern Oxydationsverfahren ist unseres das Wirksamste; es gestattet die direkte Oxydation von Para-jodtoluol zur Para-jodobenzoësäure. *Bamberger* und *Hill*[1]) erzielten direkte Oxydation von aromatisch gebundenem Jod zur entsprechenden Jodoverbindung ohne Angriff des Methyls.

Da *Ortoleva*[2]) auch durch Chlorieren von Para-jodbenzoësäure in Pyridinwasserlösung (im Gegensatz zu *Willgerodt*[3]), welcher aus Para-jodbenzoësäure in Eisessiglösung durch Chlorieren glatt das entsprechende Jodidchlorid erhielt) direkt Para-jodobenzoësäure erhielt, ist anzunehmen, dass die direkte Oxydation zum Jododerivat im Falle Para-jodbenzoësäure unter Ueberspringung der Jodosostufe durch die para-ständige Carboxylgruppe erleichtert ist.

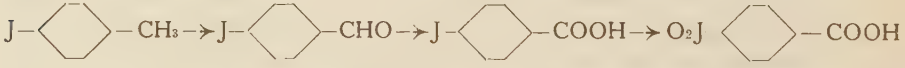
Das im Eingange dieses Abschnittes[4]) aufgeworfene Problem des oxydativen Angriffs löst sich jetzt wie folgt:

Die Oxydation setzt primär am Methyl ein. Nach Erreichung der Carboxyloxydationsstufe erfolgt Weiteroxydation:

Im wässerigen Elektrolyten unter Jodabspaltung und totalem Abbau.
In 70%iger Essigsäure zur Para-jodobenzoësäure.

Die Oxydation auch des Methyls wird durch in Para-stellung substituiertes Jod begünstigt; bei der anodischen Oxydation von Jodbenzol lässt sich deshalb die primäre Bildung von Para-jodphenol vermuten.

Die anodische Oxydation des Para-jodtoluols verläuft entsprechend dem Schema:



Elektrochemische Oxydation von Ortho-jodtoluol.

Ortho-jodtoluol wurde in analoger Weise wie die Para-verbindung hergestellt. Das dazu verwendete Ortho-toluidin wurde nach der von *A. Rosenstiehl*[5]) vorgeschlagenen Methode von Para-toluidin befreit.

Das Verfahren basiert auf der verschiedenen Aether-löslichkeit des sauren Para-toluidinoxalates einerseits und des neutralen und sauren Orho-toluidinoxalates anderseits. Das auf diese Weise gereinigte Ortho-toluidin ergab vollkommen reines Ortho-jodtoluol vom Siedepunkt 204°.

[1]) [2]), [3]), loco cit. [4]) vide pag. 18. [5]) C. R. 74, 249, resp. Z. Ch. [2]. 7. 588, (1871).

Elektrochemische Oxydation von Ortho-jodtoluol, emulgiert in wässeriger Schwefelsäure und an Bleidioxyd-anode.

Die Versuchanordnung.

Gleich, wie sie für die elektrochemische Oxydation des Para-jodtoluols getroffen worden war. Erhöhte Temperatur wirkt ungünstig, deshalb wurde die Heizvorrichtung weggelassen.

Elektrolyt: 4,5 gr = ca. $^1/_{50}$ Mol Ortho-jodtoluol in 500 ccm 2-n. Schwefelsäure.

D_A: 0.005 Amp./cm^2 I: 2.0 Ampères.

Oxydationsversuche.

Nach 14 Ampère-stunden wurde der erste Versuch unterbrochen. Es waren noch 4 gr Ortho-jodtoluol unangegriffen. Der Elektrolyt zeigte gegen Kaliumjodidlösung keine Oxydationswirkung, enthielt also keine Jodsauerstoff-verbindungen. Er wurde mit Aether extrahiert und die Schwefelsäure aus der extrahierten Lösung mit Bariumcarbonat ausgefällt. Die so erhaltene wässerige Lösung enthielt nur Bariumsuccinat.

Die Aetherlösung gab mit Natriumbisulfit keine Aldehydbisulfit-verbindung, doch entstand mit schwefelsaurer Phenylhydrazinlösung im Destillat des zersetzten Bisulfitextraktes eine Fällung, so gering, dass der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. Ihr Halogengehalt wurde durch die *Beilstein*'sche Probe erwiesen. Mit Sodalösung wurde der ätherischen Lösung ein bräunlicher, sauer reagierender, halogenhaltiger Körper vom Schmelzpunkt 148°, vermutlich Ortho-jodbenzoësäure, entzogen. 90 Versuche wurden durchgeführt und durch systematische Veränderung der Bedingungen die Verbesserung der Ausbeuten erstrebt, doch ist Ortho-jodtoluol zu schwer angreifbar, als dass sich eine bemerkenswerte Verbesserung erzielen liesse. Das erhaltene Oxydationsprodukt (1 gr Bisulfit-verbindung und 0.8 gr Säure) wurde gereinigt. Die Bisufitverbindung wurde mit Soda zersetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der Aldehyd schmolz bei fast 35°[1]; die Wägung ergab 0.25 gr.; sie wurden nach *Patterson*'s Vorschrift in das Phenylhydrazon übergeführt und dieses aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; es bildete schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 80.5°[2]).

0.1102 gr Substanz gaben 0.802 gr AgJ

$C_{13}H_{11}N_2J$ (Ortho-jodbenzaldehyd-phenylhydrazon) ber.: 39.28 % Jod

gef.: 39.34 % Jod

Die alkalische Lösung, welche im Destillierkölbchen hinterblieb, wurde von harzigen Verunreinigungen abfiltriert. Die schwach braungefärbte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und gab bis zum nächsten Tage säulenförmige Kristalle, die von der Mutterlauge durch vorsichtige Dekantation und von einem schwärzlichen, schwammigen Bodensatz durch Auswaschen getrennt und getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 157.5°; sie sind halogenhaltig und reagieren sauer. Ihre Menge betrug ca. 0.3 gr. Die so isolierte, sowie die direkt erhaltene

[1]) *Th. St. Patterson*, Soc. **69**. 1007, (1896) fand den Schmelzpunkt des Ortho-jodbenzaldehydes bei 36°. [2]) *Patterson* — cf. cit. — gibt den Schmelzpunkt des Ortho-jodbenzaldehyd-phenylhydrazons bei 79° an; er erhielt aus Wasser dünne, gelbe Säulen.

Säure, wurde zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert; sie war dann farblos, kristallisierte in Säulen und schmolz nahe bei 162°[1]).

0.1569 gr Substanz gaben 0.1488 gr AgJ
$C_7H_5O_2J$ (Ortho-jodbenzoësäure) ber.: 51.18 % Jod
gef.: 51.26 % Jod

Quantitative Bestimmungen.

Elektrolyt: 1 gr Ortho-jodtoluol,[2]) emulgiert in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure.
D_A: 0.0025 Amp./cm² I: 0.25 Ampères

Coulombmeter: Cu gr	Amp.-min.	F/Mol.	Kohlendioxyd gr	Kohlendioxyd %	Jod gr	Jod %	Stromausbeute %
0.2093	10.6	1.4			0.0009	0.2	
0.7065	35.8	4.8	0.0051	0.4	0.0029	0.5	(3.0)
1.0391	52.6	7.1	0.0063	0.5	0.0053	0.9	(2.5)
1.3742	69.5	9.4	0.0128	0.9	0.0091	1.6	3.8
2.1886	110.7	15.0	0.0196	1.4	0.0140	2.4	3.7
2.3844	120.7	16.4	0.0225	1.6	0.0209	3.6	3.6

G. Grisard[3]) schreibt, dass der Angriff der Anode am Ortho-tolunitril nur langsam erfolgt; Ortho-jodtoluol ist gegenüber dem elektrolytischen Sauerstoff noch bedeutend widerstandsfähiger. Die Hauptursache ist die Unlöslichkeit in wässerigen Elektrolyten. Die geringe Ausbeute an Aldehyd und Säure ist auch noch dem weitgehenden Angriff des anodischen Sauerstoffs zuzuschreiben. Schon *G. Grisard* weist auf diesen Umstand hin, wenn er bei der Betrachtung der Oxydationsergebnisse des Ortho-tolunitrils schreibt: „Allein das Vorhandensein von zwei unbesetzten Para-stellen im Kern bedingt durch die Möglichkeit des Eintritts von Hydroxylgruppen einen starken oxydativen Abbau, sodass die Ausbeuten an festen Produkten äusserst bescheiden sind." So erfolgt in der Hauptsache totaler Abbau des Ortho-jodtoluols.

Die Oxydation von Ortho-jodtoluol in 70%iger Essigsäure.

Eine Serie von 30 Versuchen[4]), ergab 0.15 gr eines weissen, amorphen Körpers. Die Prüfung ergab Jodgehalt. In wenig heissem Wasser gelöst, schied sich die Substanz beim Erkalten wieder amorph aus; sie reagierte nur schwach sauer, schied aber aus Kaliumjodidlösung Jod aus. In der Schmelzpunktskapillare begann die Zersetzung bei 185°; bei 220° war die Substanz vollkommen verkohlt. Eine Probe wurde auf ihren aktiven Sauerstoffgehalt titriert, doch ergab sich aus dem gefundenen Wert (21.76% aktiver Sauerstoff) und weil in der Titrationsflüssigkeit Ortho-jodbenzoësäure vorhanden war, dass es sich um ein Gemisch von Jodsäure mit einem aktiven Sauerstoff enthaltenden Derivat der Ortho-jodbenzoësäure handelte.

[1]) *W. Wachter*, B. **26**. 1744, (1893), fand den Schmelzpunkt bei 162°. [2]) 1 gr Ortho-jodtoluol entspricht 0.5822 gr Jod und 1.4129 gr Kohlendioxyd; es verbraucht zur Oxydation 295.2 Ampère-minuten. Es wurde ein Diaphragma angewandt. [3]) loco cit. [4]) Die Aufarbeitung erfolgte analog den Versuchen mit Para-jodtoluol (vide pag. 21). Im Destillat wurde in keinem Falle ein Oxydationsprodukt gefunden. Der Rückstand im Destillierkolben bestand aus relativ viel Jodsäure und Fumarsäure und wenig übrigem, in kaltem Wasser unlöslichem Oxydationsprodukt, welches oft (durch anhaftendes Ortho-jodtoluol) schmierig blieb.

Da sich nur dieses einzige Oxydationsprodukt isolieren liess, wurde der Oxydationsprozess quantitativ verfolgt. Der stark essigsaure Elektrolyt verunmöglicht aber die einwandfreie Bestimmung der Abbauprodukte, deshalb wurde zur experimentellen Aufklärung geschritten, durch Wahl eines nachgewiesenen Zwischenproduktes als Ausgangspunkt neuer Versuche.

Elektrolyse der Ortho-jodbenzoësäure.

Ortho-jodbenzoësäure wurde nach den Angaben *W. Wachter*'s[1]) aus Anthranilsäure nach der *Sandmeyer*'schen Reaktion erhalten. Die Ortho-jodbenzoësäure wurde unter Zusatz von wenig Tierkohle aus heissem Wasser umkristallisiert, dadurch von harzigen Verunreinigungen befreit und so fast farblos erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 161°, bei einer andern Darstellung bei 161.5°.

Versuchsbedingungen.

Anolyt: 1 gr Ortho-jodbenzoësäure in 75 ccm 70 %iger Essigsäure.
D_A: 0.05 Amp./cm^2 I: 1.5 Ampères.

Ein Diaphragma trennte Anode und Kathode voneinander.

Diese Versuche ergaben als Oxydationsprodukt Ortho-jodosobenzoësäure. Nach beendetem Versuch wurde der Elektrolyt auf das dreifache Volumen verdünnt und nach einigen Stunden das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vacuum destilliert. Das Destillat bestand aus reiner, verdünnter Essigsäure, der unbedeutende gelbe Rückstand im Destillierkolben aus unverbrauchter Ortho-jodbenzoësäure (sie schmolz, einmal aus Wasser umkristallisiert, bei 156.5°), und wenig Jodsäure. Das abfiltrierte Produkt wurde mit heissem Alkohol behandelt und die entstandene Suspension warm filtriert; der Rückstand wurde mit Alkohol nachgewaschen. Er erwies sich als jodhaltig; aus Kaliumjodidlösung macht er Jod frei; neutrales Lackmuspapier wird nicht, oder nur ganz undeutlich, rot gefärbt. In der Schmelzpunktskapillare tritt gegen 160° Sinterung, dann Braunfärbung und über 200° Verkohlung, unter Ausstossung von Joddämpfen, ein. Eine Probe wurde titriert:

0.0731 gr Substanz verbrauchten 10.7 ccm 0.04520-n. $Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_3J$ ber.: 6.06 % aktiver Sauerstoff
gef.: 5.29 % aktiver Sauerstoff

Das Ergebnis lässt Ortho-jodosobenzoësäure vermuten. Um das Produkt von eventuell eingeschlossener Ortho-jodbenzoësäure zu befreien, wurde es in verdünntem Ammoniak unter gelinder Erwärmung aufgelöst und aus der heissen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Erkalten war die Lösung mit flimmernden, farblosen Kristallblättern erfüllt; sie wurden abfiltriert, mit heissem Alkohol gewaschen und getrocknet. In der Schmelzpunktskapillare trat bei 225.0° Schmelzung und Zersetzung unter Ausstossung von Joddämpfen ein[2]). Zwei Titrationen ergaben:

I. 0.0503 gr Substanz verbrauchten 8.35 ccm 0.04520-n. $Na_2S_2O_3$
II. 0.0607 gr Substanz verbrauchten 10.05 ccm 0.04520-n. $Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_3J$ ber.: 6.06 % aktiver Sauerstoff
I. gef.: 6.00 % aktiver Sauerstoff
II. gef.: 5.99 % aktiver Sauerstoff

[1]) loco cit. [2]) *V. Meyer* und *P. Askenasy*, B. 26. 1357, (1893), geben den Zersetzungspunkt von Ortho-jodosobenzoësäure, mit Kaliumpermanganat aus Ortho-jodbenzoësäure erhalten, zu 225°—226° an.

Nun wurde der Halogengehalt bestimmt:

0.1229 gr Substanz gaben 0.1096 gr AgJ
$C_7H_5O_3J$ ber.: 48.08 % Jod
gef.: 48.20 % Jod

Damit ist das Oxydationsprodukt als Ortho-jodosobenzoësäure charakterisiert. Das alkoholische Filtrat der Ortho-jodosobenzoësäure enthielt Ortho-jodbenzoësäure. Weitere Oxydationsprodukte liessen sich nicht nachweisen.

Ausbeutebestimmungen.

Die Stromdichte kann in ziemlich weiten Grenzen variiert werden, ohne dass sich die Stoffausbeuten erheblich verschieben; die beste Stromausnützung wurde bei Anwendung von 0.05 Amp./cm² erzielt:

Anolyt: 1 gr Ortho-jodbenzoësäure[1]) in 75 ccm 70%iger Essigsäure.
D_A: 0.05 Amp./cm² I: 1.5 Ampères.

Coulomb-meter: Cu	Amp.-min.	Farad/Mol.	Ortho-jodoso-benzoësäure	Ausbeute: Stoff	Strom
gr			gr	%	%
0.4909	24.8	3.8	0.58	54.5	28.5
0.6597	33.4	5.1	0.68	63.9	24.8
0.8384	42.4	6.5	0.79	74.2	22.7
1.1888	60.2	9.3	0.88	82.7	17.8
1.9170	97.0	15.0	0.76	71.4	9.6

Die Isolierung des Oxydationsproduktes des Ortho-jodtoluols.

Nachdem die Oxydation von Ortho-jodbenzoësäure zu Ortho-jodosobenzoësäure sehr glatt erfolgt, und Ortho-jodosobenzoësäure das einzige Oxydationsprodukt der Ortho-jodbenzoësäure bildet, wurde die Oxydation des Ortho-jodtoluols erneut aufgenommen.

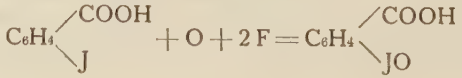
Anolyt: 1 gr Ortho-jodbenzoësäure[1]) in 75 ccm 70%iger Essigsäure.

Es wurde zu diesen Versuchen ein Diaphragma benützt.

D_A: 0.07 Amp./cm² I: 2.0 Ampères

Die Strommenge betrug durchschnittlich 150 Ampère-minuten. In einer Serie von 30 Versuchen wurde das zur Untersuchung nötige Material dargestellt. Sie ergab 0.6 gr roh gereinigtes Oxydationsprodukt; dieses wurde in Bariumhydroxydlösung aufgelöst und in die alkalische Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Die Lösung wurde nun erhitzt und heiss filtriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und heiss vom Bariumsulfat abfiltriert. Aus dem erkaltetem Filtrat erhielt ich 0.25 gr gelblich gefärbte Substanz; sie wurde, aus heissem Wasser umkristallisiert, fast farblos erhalten und schmolz unter Zersetzung bei 223°.

[1]) 1 gr Ortho-jodbenzoësäure entspricht 1.0645 gr Ortho-jodoso-benzoësäure und verbraucht zur Oxydation 12.98 Ampère-minuten:



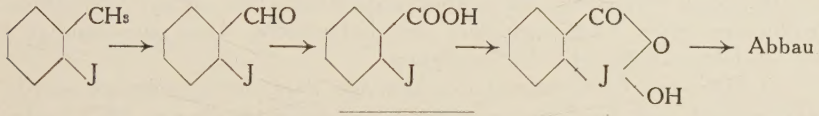
0.0440 gr Substanz verbrauchten		6.42	ccm 0.04520-n. $Na_2S_2O_3$
$C_7H_5O_3J$	ber.:	6.06	% aktiver Sauerstoff
	gef.:	6.10	% aktiver Sauerstoff
0.0732 gr Substanz gaben		0.0649	gr AgJ
	ber.:	48.08	% Jod
	gef.:	47.92	% Jod

Damit ist Ortho-jodosobenzoësäure als Oxydationsprodukt des Ortho-jodtoluols nachgewiesen. Die Durchführung quantitativer Versuche erübrigt sich infolge der zu geringen Ausbeuten.

Resümierend ergibt sich, dass die Methylgruppe vor dem Jod angegriffen wird. Nach der Oxydation des Methyls zum Carboxyl wird das Jod zur Jodosostufe oxydiert.

Nach Erreichung der Ortho-jodosobenzoësäure-oxydationsstufe erfolgt, wohl infolge der grossen Stabilität dieser cyclischen Jodosoverbindung,[1]) der weitere oxydative Angriff nur unter totalem Abbau.

Schematisch lässt sich die Oxydation so darstellen:



Zusammenfassung aller Resultate.

1. Die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol in wässerig schwefelsaurer Emulsion und an Bleidioxyd-anode führt unter Jod-abspaltung zu Phenol-oxydationsprodukten. Als Oxydationsprodukte wurden Hydrochinon-Chinon erkannt. Da Phenol bei der elektrochemischen Oxydation nebeneinander Brenzcatechin und Hydrochinon gibt, in unserm Falle Brenzcatechin aber nicht gebildet wird, tritt vermutlich primär Bildung von Para-jodphenol ein.

2. Zur Prüfung dieser These wurde Para-jodphenol der quantitativen elektrochemischen Oxydation unterworfen; diese erfolgt rascher als beim Jodbenzol; dadurch wird erklärt warum Para-jodphenol nicht unter den Oxydationsprodukten des Jodbenzols auftritt.

3. Durch den Eintritt von Jod in den Benzolkern wird das in Parastellung befindliche Wasserstoffatom leicht beweglich und dadurch der Oxydation besonders zugänglich.

---

[1]) *F. Rohner*, B. **42**. 4093, (1909), fand bei der Oxydation von Ortho-jodbenzoësäure mit Ozon reine Ortho-jodosobenzoësäure als einziges Oxydationsprodukt. Die direkte Oxydation von Ortho-jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (*V. Meyer* und *W. Wachter*, B. **25**. 2632, (1892)); mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (*V. Meyer* und *P. Askenasy*, loco cit.) und endlich die von *G. Ortoleva* (loco cit) zur direkten Oxydation $J \longrightarrow JO_2$ ausgearbeitete Methode der Chlorierung in wässeriger Pyridinlösung führen alle nur zur Ortho-jodosobenzoësäure. *Beilstein* und *Kuhlberg* (A. **158**. 349, (1871)) versuchten die Oxydation von Ortho-jodtoluol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur Ortho-jodbenzoësäure; sie erhielten keine Ortho-jodbenzoësäure; Ortho-jodtoluol wurde direkt verbrannt. Ein selbst unternommener Versuch, Ortho-jodtoluol mit Kaliumpermanganat zur Ortho-jodbenzoësäure zu oxydieren, führte zu wenig Ortho-jodosobenzoësäure; ein grosser Teil des angewandten Ortho-jodtoluols wurde unverändert zurückerhalten, ein anderer Teil war total verbrannt worden (das Filtrat der Ortho-jodosobenzoësäure enthielt beträchtliche Mengen Jodsäure).

4. In Eisessig-mineralsaurer Lösung tritt Oxydation am Jod zu Jodosobenzol ein. Die Mineralsäure verhindert die glatte Weiteroxydation zu Jodobenzol.

5. In 70 %iger Essigsäure wird aus Jodbenzol Jodosobenzol und Jodobenzol gebildet.

6. Die Entstehung von Para-dijodbenzol wurde eingehend verfolgt. Dabei wurde nachgewiesen, dass die Entstehung nicht auf die von *Neumann* beobachtete Reaktion zurückzuführen ist, und dass der *Neumann*'schen Reaktion nicht die ihr von *Istrati* beigelegte Rolle zukommt; sie ist vielmehr auf die oxydativ-substituierende Wirkung der Mineralsäure zurückzuführen.

7. Die Bildung von Para-dijodbenzol aus Jodosobenzol über die Jodoniumbase ist, wie experimentell nachgewiesen wurde, unwahrscheinlich.

8. Para-jodtoluol wird in wässerigem Elektrolyten zu Para-jodbenzaldehyd und Para-jodbenzoësäure oxydiert. Das in Para-stellung substituierte Jod erleichtert also die Oxydation des Methyls zum Carboxyl.

9. In 70 %iger Essigsäure wird ausserdem Para-jodobenzoësäure gebildet.

10. Nach Erreichung der Carboxyl-oxydationsstufe erfolgt Oxydation des Substituenten unter Ueberspringung der Jodosostufe. Das para-ständige Carboxyl erleichtert daher die Jod-oxydation.

11. Die von *G. Ortoleva* beschriebene Para-jodobenzoësäure wurde als unrein erkannt und der Zersetzungspunkt des reinen Stoffes zu 227° bestimmt.

12. Die elektrochemische Oxydation von Ortho-jodtoluol in verdünnt schwefelsaurem Elektrolyten führt zu Ortho-jodbenzaldehyd und zu Ortho-jodbenzoësäure.

13. In 70 %iger Essigsäure erhält man Ortho-jodosobenzoësäure. Infolge der grossen Beständigkeit dieser Verbindung erfolgt weiterer oxydativer Angriff nur unter totalem Abbau.

14. Ortho-jodbenzoësäure kann mit über 80 % Ausbeute elektrochemisch zu Ortho-jodosobenzoësäure oxydiert werden.

Vita.

Ich, *Paul Lotter* von Basel, wurde geboren am 7. November 1898 in Basel als Sohn des *August Lotter*, Kaufmann, und seiner Gattin *Célestine*, geb. *Grunauer*. Ich besuchte die Freie Evangelische Volksschule, die Untere- und die Obere Realschule und erhielt im Herbst des Jahres 1917 das Maturitätszeugnis. Nach Absolvierung der Rekrutenschule immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und widmete mich dem Studium der Chemie.

Anfangs Sommersemester 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen und Mitte Sommersemester 1921 das organische Vorexamen.

Von diesem Zeitpunkt an war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt; sie fand ihren Abschluss um Weihnachten 1923. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor *Fichter*, für seine steten Bemühungen und Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit, die verschiedene Unterbrechungen erfuhr, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: *A. L. Bernoulli, E. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt†, H. Veillon, H. Zickendraht.*

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen.